Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Bericht über die Fortschritte

der

Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Für 1868.

Giessen.
J. Ricker'sche Buchhandlung.
1870.

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

Chemie

und verwandter Theile anderer Wissenschaften.

Unter Mitwirkung von

Th. Engelbach, Al. Naumann, W. Städel

herausgegeben von

Adolph Strecker.

Für 1868.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1870.

Für den vorliegenden Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften haben bearbeitet:

Prof. Engelbach den Bericht über unorganische Chemie und über technische Chemie;

Prof. Naumann den Bericht über allgemeine und physikalische Chemie;

Dr. Städel den Bericht über analytische Chemie, Mineralogie und chemische Geologie.

Prof. Strecker aufser der Redaction des Ganzen den Bericht über organische Chemie.

A. Strecker.

Inhaltsverzeichnifs.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Metalle.

Organische Chemie.

Allgemeines.

Kohlenwasserstoffe.

**

†

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Chem. Pharm. bedeutet: Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Leipzig u. Heidelberg.

Ann. ch. phys. „ Annales de chimie et de physique, par Chevreul, Dumas, Boussingault, Regnault, Wurtz. — Paris.

Ann. min. „ Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.

Arch. néerland. „ Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, publiées par la société hollandaise des sciences a Harlem et redigées par E. H. v. Baumhauer. — La Haye.

Arch. Pharm. „ Archiv der Pharmacie, herausgegeben von H. Ludwig. — Halle a. S.

Berl. Acad. Ber. „ Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.

Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. bedeutet: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin.

Bull. soc. chim. „ Bulletin de la société chimique de Paris; comprenant le compte rendu des travaux de la société et l'analyse des mémoires de chimie pure et appliquée; par M. M. Ch. Barreswil, J. Bouis, Ch. Friedel, A. Girard, Fr. Leblanc, Schützenberger et A. Wurtz.

Chem. Centr. „ Chemisches Centralblatt, redigirt von R. Arendt. — Leipzig.

Chem. News „ Chemical News, edited by W. Crookes. — London.

Chem. Soc. J. „ The Journal of the Chemical Society of London. — London.

Compt. rend. „ Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.

Dingl. pol. J. „ Polytechnisches Journal, herausgegeben von E. M. Dingler. — Augsburg.

Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. bedeutet: Jenaische Zeitschrift für Medicin und Naturwissenschaft; herausgegeben von der medicinisch-naturwissenschaftlichen Gesellschaft zu Jena. — Leipzig.

Jahrb. geolog. Reichsanst. bedeutet: Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt. — Wien.

Jahrb. Min. bedeutet: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie; von G. Leonhard u. H. B. Geinitz. — Stuttgart.

Instit. „ L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.

J. pharm. „ Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, F. Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Buignet, Gobley, L. Soubeiran, Regnauld et Poggiale. — Paris.

J. pr. Chem. „ Journal für practische Chemie, herausgegeben von O. L. Erdmann u. G. Werther. — Leipzig.

Laborat. „ The Laboratory; a weekly record of scientific research. — London.

Lond. R. Soc. Proc. bedeutet: Proceedings of the Royal Society of London.

Medicin.-chem. Unters. bedeutet : Medicinisch-chemische Untersuchungen. Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie in Tübingen; von F. Hoppe-Seyler. — Berlin.

Monit. scientif. bedeutet : Le moniteur scientifique; Journal des sciences pures et appliquées; par le Dr. Quesneville. — Paris.

N. Arch. ph. nat. „ Archives des sciences physiques et naturelles nouvelle période. — Genève.

N. Jahrb. Pharm. „ Neues Jahrbuch für Pharmacie und verwandte Fächer; herausgegeben von F. Vorwerk. — Speyer.

N. Petersb. Acad. Bull. „ Bulletin de l'académie des sciences de St.-Petersbourg.

N Rep. Pharm. „ Neues Repertorium für Pharmacie; von L. A. Buchner. — München.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by R. Kane, Matthiesen and W. Francis. — London.

Photograph. Arch. „ Photographisches Archiv; herausgegeben von P. Liesegang. — Berlin.

Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie; herausgegeben von J. C. Poggendorff. — Berlin.

Rep. Br. Assoc. „ Report of the ... Meeting of the British Association for the Advancement of Science. — London.

Russ. Zeitschr. Pharm. „ Pharmaceutische Zeitschrift für Rufsland; herausgegeben von der pharmaceut. Gesellschaft in St. Petersburg; redigirt von A. Casselmann.

Scheik. Bidrag. „ Scheikundige Bidragen uit het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam; uitgegeven door J. W. Gunning. — Amsterdam und Utrecht.

Sill. Am. J. bedeutet : The American Journal of Science and Arts, conducted by B. Silliman and J. D. Dana. — Newhaven.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet : Vierteljahrsschr. für practische Pharmacie; herausgegeben von Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Wien. Anz. „ Anzeiger der kaiserlichen Academie der Wissenschaften; mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse. — Wien.

Zeitschr. anal. Chem. „ Zeitschrift für analytische Chemie; herausgegeben von R. Fresenius. — Wiesbaden.

Zeitsch. Chem. „ Zeitschrift für Chemie; herausgegeben von Beilstein, Fittig und Hübner. — Göttingen.

In diesem Jahresbericht sind im Allgemeinen die von den betreffenden Verfassern angewendeten chemischen Formeln beibehalten worden. Die Symbole der Elemente bedeuten daher theils *Aequivalente* (Mischungsgewichte), theils *Atomgewichte*. Bei denjenigen Elementen, bei welchen ein Unterschied zwischen beiden Gewichten besteht, drücken die durchstrichenen Buchstaben die Atomgewichte der Elemente, die nicht durchstrichenen die Mischungsgewichte derselben aus. Wir geben im Folgenden eine Zusammenstellung der Atomgewichte und der Mischungsgewichte der Elemente:

Element	Gewicht
Aluminium	Al=13,7 ~~Al~~=27,4
Antimon	Sb=122
Arsen	As=75
Baryum	Ba=68,5 ~~Ba~~=137
Beryllium	Be=4,7 [1] Be=7,0 [2]
Blei	Pb=103,5 ~~Pb~~=207
Bor	Bo=11
Brom	Br=80
Cadmium	Cd=56 ~~Cd~~=112
Calcium	Ca=28 ~~Ca~~=56
Cäsium	Cs=133
Cerium	Ce=46 ~~Ce~~=92
Chlor	Cl=35,5
Chrom	Cr=26 ~~Cr~~=52
Didym	Di=47,5 ~~Di~~=95
Eisen	Fe=28 ~~Fe~~=56
Erbium	Er=56,3 ~~Er~~=112,6
Fluor	Fl=19
Gold	Au=196
Indium	In=37,8 ~~In~~=75,6
Jod	J=127
Iridium	Ir=99 ~~Ir~~=198
Kalium	K=39
Kobalt	Co=29,5 ~~Co~~=59
Kohlenstoff	C=6 ~~C~~=12
Kupfer	Cu=31,7 ~~Cu~~=63,4
Lanthan	La=46 ~~La~~=92
Lithium	Li=7
Magnesium	Mg=12 ~~Mg~~=24
Mangan	Mn=27,5 ~~Mn~~=55
Molybdän	Mo=48 ~~Mo~~=96
Natrium	Na=23
Nickel	Ni=29,5 ~~Ni~~=58
Niobium	Nb=94
Osmium	Os=100 ~~Os~~=200
Palladium	Pd=53 ~~Pd~~=106
Phosphor	P=31
Platin	Pt=99 ~~Pt~~=198
Quecksilber	Hg=100 ~~Hg~~=200
Rhodium	Rh=52 ~~Rh~~=104
Rubidium	Rb=85,4
Ruthenium	Ru=52
Sauerstoff	O=8 ~~O~~=16
Schwefel	S=16 ~~S~~=32
Selen	Se=39,5 ~~Se~~=79
Silber	Ag=108
Silicium	Si=14 [3] Si=28
Stickstoff	N=14
Strontium	Sr=43,8 ~~Sr~~=87,6
Tantal	Ta=182
Tellur	Te=64 ~~Te~~=128
Thallium	Tl=204
Thorium	Th=57,8 ~~Th~~=115,6
Titan	Ti=25 ~~Ti~~=50
Uran	U=60
Vanadium	V=51,3 [4]
Wasserstoff	H=1
Wismuth	Bi=208
Wolfram	Wo=92 ~~Wo~~=184
Yttrium	Y=30,8 ~~Y~~=61,6
Zink	Zn=32,5 ~~Zn~~=65
Zinn	Sn=59 Sn=118
Zirkonium	Zr=44,8 ~~Zr~~=89,6

[1] Wenn Beryllerde = BeO. — [2] Wenn Beryllerde = Be_2O_3. — [3] Wenn Kieselsäure = SiO_3. — [4] Wenn Vanadinsäure = VO_3.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Krystallisation hemiëdrischer Substanzen.

D. Gernez (1) hat Untersuchungen angestellt über die Krystallisation hemiëdrischer Substanzen. Von dem rhombischen *ameisens. Strontian* (2) giebt es rechte und linke Krystalle, wie Pasteur schon 1851 erkannt habe, und die Lösungen der einen oder anderen dieser beiden Krystallspecies haben keine Wirkung auf das polarisirte Licht, besitzen aber die merkwürdige Eigenschaft, dafs jede beide Arten von Krystallisation giebt, und zwar bei einer und derselben Operation fast gleiche Mengen von jeder Krystallspecies. Nachdem Gernez (3) schon früher gezeigt hatte, dafs die meisten Salze im Zustande übersättigter Lösungen erhalten werden können, bereitete Er sich eine bei gewöhnlicher Temperatur sich leicht haltende, weniger concentrirte Lösung des ameisens. Strontians, indem Er eine in der Kälte gesättigste Lösung einige Minuten lang in einem Ballon sieden liefs und darauf den Hals des Ballons neigte, um das Hineinfallen von immer mehr oder weniger in Laboratorien verbreitetem krystallinischem Staub zu verhindern. Wurde nun mittels eines Metallstabes ein loses Stückchen von einem z. B. rechten Krystall hineingebracht, so erschie-

(1) Compt. rend. LXVI, 853; Pogg. Ann. CXXXIV, 623; Instit. 1868, 156. — (2) Bezüglich der Krystallform des ameisens. Strontians siehe Pasteur, Jahresber. f. 1850, 393 und Heufser, Jahresber. f. 1851, 434. — (3) Jahresber. f. 1865, 75.

Krystallisation hemiëdrischer Substanzen.

nen bald Krystalle, die sich nach und nach vergröfserten und nach dem Abgiefsen der Mutterlauge einer nach dem anderen untersucht und alle als rechte erkannt wurden; bei mehr als 20 Operationen wurde kein einziger linker Krystall gefunden. In der durch Eindampfen der Mutterlauge erhaltenen übersättigten Lösung konnte auf dieselbe Weise die Ablagerung rechter Krystalle hervorgerufen und durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens alle gelöste Substanz in rechte Krystalle verwandelt werden; die übersättigte Lösung der letzteren setzte bei der Berührung mit einem losen Stückchen eines linken Krystalls nur linke Krystalle ab. Das eingeführte Krystallstückchen bedingt also die Richtung aller sich nach und nach auf einander ablagernden Molecule und man kann nach Belieben die eine oder die andere der beiden Krystallspecies erhalten (1). — Das kubische *chlors. Natron* (2) tritt vermöge des Daseins einer Hemiëdrie von beiden Graden in Gestalt unsymmetrischer Körper auf. Die ebenfalls optisch unwirksamen Lösungen liefern beim Abdampfen oder Erkalten Krystalle beiderlei Arten fast zu gleichen Gewichtstheilen, welche getrennt aufgelöst wiederum ein Gemenge von rechten und linken Krystallen geben. Da die hemiëdrischen Flächen bei dem chlors. Natron schwierig aufzufinden sind, so mufs die Drehung der Polarisationsebene des Lichts durch die immer parallele Flächen darbietenden Krystalle als Unterscheidungsmerkmal dienen. Bei Anwendung übersättigter Lösungen von chlors. Natron konnte Gernez durch Berührung mit einem rechten Krystallstückchen durchaus nur rechte Krystalle erhalten und die Operation bis zur Krystallisation der ganzen Flüssigkeit treiben, und umgekehrt diese rechten Krystalle durch Berührung ihrer übersättigten

(1) Vgl. bezüglich einer ähnlichen von Gernez früher beobachteten Erscheinung Jahresber. f. 1866, 400. — (2) Bezüglich der Krystallform des chlors. Natrons siehe Rammelsberg, Jahresber. f. 1853, 332 und Marbach, Jahresber. f. 1854, 167.

Lösungen mit linken Krystallstückchen gänzlich in linke umwandeln. Es entsteht niemals ein einziger Krystall von einer anderen Art als von der des in die Lösung eingepflanzten. — Aus diesen Versuchen folgt, dafs in den unwirksamen Lösungen der Körper, die eine nicht überdeckbare Hemiëdrie darbieten, die Erzeugung eines rechten Krystalls nicht nothwendig die Ablagerung eines linken Krystalls bedingt, und dafs die Gegenwart eines auch noch so kleinen Stückchens eines Krystalls von einer der beiden Arten die Richtung bedingt, nach welcher die Molecule der gelösten Substanz sich im starren Zustand einstellen.

Krystallisation hemiëdrischer Substanzen.

Gaudin (1) stellt Betrachtungen und Berechnungen an über die Bildung der Krystalle des Orthoklas.

Krystallbildung beim Orthoklas.

A. Schrauf (2) hat die specifischen Volumen isomorpher Körper mit dem Volum der krystallographischen Grundgestalt, mit dem Krystallvolum verglichen. Letzteres wird annähernd in der Weise berechnet, dafs man die isomorphe Grundgestalt als Ellipsoïd mit den betreffenden Axen a, b, c annimmt, wodurch KrV = $^4/_3\pi$ a b c wird. Der constante Factor $^4/_3\pi$ kann vernachlässigt werden, da es sich nur um relative Werthe handelt. Aus der Vergleichung isomorpher Körper, von welchen Schrauf mehrere in orthogonalen Systemen krystallisirende Reihen mit den in Betracht kommenden Zahlenwerthen für die einzelnen Glieder zusammengestellt hat, leitet derselbe folgende zwei Sätze ab, welche sich den von Schröder und Kopp aufgestellten Gesetzen anschliefsen : 1) Während die Differenzen der Winkel und specifischen Volumen von Stoff zu Stoff in isomorphen Reihen auch entgegengesetzte Vorzeichen haben können, bilden hingegen die Krystallvolumen und specifischen Volumen gleichmäfsig zu- oder abnehmende parallel laufende Reihen für krystallographisch und chemisch isomorphe Reihen. 2) Für blofs krystallographisch isomorphe

Beziehungen zwischen spec. Volum, Krystallgestalt und Härte.

(1) Compt. rend. LXVII, 1226; Instit. 1868, 412. — (2) Pogg. Ann. CXXXIV, 417.

Beziehungen zwischen spec. Volum, Krystallgestalt und Härte.

Körper ohne chemische Verwandtschaft sind wohl die spec. und die Krystallvolumen nahe gleich, jedoch die gesetzmäfsige Identität der Vorzeichen der Differenzen scheint hier zu fehlen. Schrauf benutzt diese Sätze zur Erklärung einiger Verhältnisse der Pseudomorphosen. Es scheint Ihm nämlich die volumetrisch gröfsere Verbindung die der Umwandlung am meisten fähige zu sein, da der Eintritt eines kleineren Krystallmoleculs in einen bereits vorhandenen Krystall leichter erfolgen werde, als der entgegengesetzte Fall, weil im letzteren das eintretende Krystalltheilchen keinen für es genügenden Platz durch den Austritt eines solchen der früheren Verbindung erhalte. Schrauf erinnert in dieser Hinsicht an die Umwandlungen des kohlens. Kalks. Calcit, das volumetrisch gröfste Glied seiner isomorphen Reihe, erleidet die meisten Veränderungen durch Mischung mit isomorphen Verbindungen; Arragonit hingegen, als das kleinste Glied seiner Reihe, erleidet wenig Modificationen, während sich aus dem volumetrisch gröfsten Glied dieser Reihe, aus Witherit, die Minerale Barytocalcit und Alstonit bilden, wofür zur Genüge das vorwiegende Vorkommen beider auf der Hauptlagerstätte des Witherits zu Alston Moor im Cumberland spreche. — Hinsichtlich der Härte, auf deren Beziehungen zum spec. Volum zuerst Kenngott (1) aufmerksam gemacht hat, legt Schrauf den Satz zu Grunde, dafs die mittlere Härte jedenfalls direct proportional der Masse und verkehrt proportional dem Raume, welchen die Masse einnimmt, sein müsse, und stellt folgende, durch aufgeführte Beispiele bestätigte Gesetze auf: 1) Die Härte allotroper Körper nimmt mit deren Dichte zu. 2) Tesseral krystallisirende Substanzen von chemisch analoger Zusammensetzung haben eine Härte, deren Aenderung für die betreffende Reihe der Aenderung des spec. Volums entgegengesetzt ist. 3) Für Reihen chemisch und krystallo-

(1) Jahresber. f. 1852, 827.

graphisch isomorpher Substanz nimmt die Härte ab, wenn spec. Volum und Krystallvolum zunehmen, und bilden die Differenzen parallel laufende Reihen. Doch bemerkt Schrauf, dafs die Härte sich als eine Function des Volums nur in beschränktem Sinne darstelle, da namentlich die Härte von Legirungen in den meisten Fällen diejenige der legirten Stoffe übertreffe. Schliefslich zeigt Schrauf an Beispielen, dafs bei der Ableitung der specifischen Volumen der Verbindungen aus denjenigen der in ihnen vorkommenden Elemente auch das Verhältnifs der Krystallvolume der Grundstoffe zu jenem der Verbindung berücksichtigt werden müsse, indem sowohl das Volum des Grundstoffes als jenes der Verbindung eine Function des morphologischen Aufbaues aus den Atomen sei, und ferner der Einflufs des atomistischen Gefüges sich nur beim Vergleich von tesseralen Grundstoffen und Verbindungen eliminire.

Beziehungen zwischen spec. Volum, Krystallgestalt und Härte.

Dumas (1) giebt in einer ausführlichen Abhandlung vorwiegend geschichtliche Bemerkungen über Affinität, in welchen Er auf den Begriff der chemischen Affinität Bezug habende Aeufserungen Newton's ganz besonders hervorhebt, Sich selbst für den engen Zusammenhang der als Modificationen der allgemeinen Attraction aufzufassenden Ursachen der drei Aggregationsformen, der Cohäsion, der Lösung und der chemischen Verbindung, erklärt und in dieser Hinsicht die grofse Tragweite des Studiums der Dissociationserscheinungen und der Wärmeverhältnisse bei chemischen Erscheinungen betont. — Im Anschlufs hieran erklärt Chevreul (2) Seine Uebereinstimmung mit Dumas in den Hauptpunkten, die Er besonders bezeichnet, und geht später in einer weitläufigen Abhandlung (3) auf die verschiedenen Wirkungen der chemischen Anziehung näher ein.

Affinität.

(1) Compt. rend. LXVII, 597 bis 614; Ann. chim. phys. [4] XV, 70 bis 94; Instit. 1868, 321, 330, 337. — (2) Compt. rend. LXVII, 614. — (3) Compt. rend. LXVII, 640 bis 653.

Neue chemische Theorie.

B. C. Brodie (1) hat Seine früher (2) erwähnte neue chemische Theorie in einer umfassenden, in acht Abschnitte abgetheilten und geschichtliche und kritische Bemerkungen zu den üblichen chemischen Anschauungen enthaltenden, Abhandlung ausgeführt, auf welche hier nicht näher eingegangen werden kann.

Auf Rotation von Uratomen gegründete chemische Theorie.

E. Czyrnianski hat eine Schrift veröffentlicht über „chemische Theorie auf der rotirenden Bewegung der Atome basirt" (3), deren Inhalt der Hauptsache nach schon in einem früheren Bericht (4) angedeutet ist. Den Begriff der Atome bezeichnet Czyrnianski mit folgenden Worten: Atome sind die allerletzten chemischen Theilchen aller Körper; untereinander gleich, sowohl der Qualität als der Quantität nach; immer thätig, deren Thätigkeit sich in gegenseitiger Anziehung und zugleich in der Rotation ihrer selbst kundgiebt, und diese ihre Wirkungen sind complementär.

Constitution der Typen.

G. Hinrichs (5) hat die Gleichgewichtszustände der vier Typen der modernen Chemie in Betracht gezogen, mit besonderer Berücksichtigung des Wassertypus. Indem Derselbe die Beziehungen zwischen den Volumen sich verbindender gasförmiger Elemente zu den Volumen der entstehenden Verbindung in Gasform für ganz unabhängig von der Natur der sich verbindenden Elemente erklärt und nur einer einfachen mechanischen Ursache zuschreibt, giebt Er als geometrische Form (6) 1) für den Typus AB eine gerade Linie : 1 Volum A und 1 Vol. B geben 2 Vol. AB; 2) für den Typus AB_2 ein gleichseitiges oder nahezu gleichseitiges Dreieck : Die 2B sind zu 1 Vol. condensirt, ihr Schwerpunkt wirkt wie 1 Atom, das sich mit A wie in dem ersten Typus verbindet; 3) für den Typus AB_3 eine dreiseitige Pyramide mit gleichseitiger oder nahezu gleichseitiger Ba-

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 367 bis 466. — (2) Jahresber. f. 1867, 29. — (3) Krakau 1868. — (4) Jahresber. f. 1863, 8. — (5) Contributions to molecular science or atomechanics, Nr. 1 und 2; Jowa-City, United States, 1868, S. 1 bis 15. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1867, 21.

sis : die 3B sind zu 1 Vol. condensirt; 4) für den Typus AB_4 eine vierseitige Pyramide mit quadratischer oder nahezu quadratischer Basis, in welcher der Schwerpunkt der 4B wie ein neues Atom fungirt, das sich mit A wie in dem ersten Typus verbindet, so daſs die 4B in der Verbindung 1 Vol., A das andere Volum ausmachen (1). Hinrichs versucht, durch Betrachtung der Krystallformen der Verbindungen nach dem Wassertypus AB_2 die gegebene Structur des letzteren zu bewahrheiten, kommt aber zu der Erkenntniſs, daſs die genauere Bestimmung der Abweichungen von den gemäſs Seinen Vorstellungen zu erwartenden Regelmäſsigkeiten nur unter Zugrundelegung der zusammengesetzten Natur der Elemente möglich ist, deren Atome nach Seiner Atommechanik (2) sehr weit von der Kugelgestalt abweichen.

Constitution der Typen.

A. Dupré (3) hat Seine Untersuchungen über Molecularkräfte und Moleculararbeit, deren experimenteller Theil in Gemeinschaft mit P. Dupré ausgeführt wird, weiter (4) fortgesetzt, und insbesondere die Capillarerscheinungen, die Gesetze der Anziehung in sehr kleinen Entfernungen und die chemische Arbeit behandelt. Da die ausführlichen, in engem Zusammenhang stehenden Abhandlungen einerseits schon 1864 beginnen, ohne in diesen Berichten erwähnt zu werden, und andererseits noch nicht abgeschlossen sind, so wollen wir vorläufig nicht näher auf dieselben eingehen. Hervorgehoben sei nur das auch anderwärts (5) von A. Dupré als wahrscheinlich hingestellte Gesetz, daſs die chemische Arbeit der Vereinigung zweier gleichen Atome unabhängig von ihrer Natur sei und daſs die Arbeit der

Molecularanziehung und chemische Arbeit.

(1) In dieser Constitution der vier Typen erblickt man keineswegs eine durchgreifende „mechanische Nothwendigkeit", als welche sie Hinrichs ausgiebt, sondern mehr oder weniger willkürliche, mindestens mechanisch unfolgerichtige, Bilder von der Anordnung der Atome. *A. N.* — (2) Jahresber. f. 1867, 20. — (3) Ann. chim. phys. 1867, [4] XI, 194; 1868, [4] XIV, 64. — (4) Jahresber. f. 1866, 9. — (5) Compt. rend. LXVI, 141.

Verbindung zweier ungleichen Atome gleich sei der Arbeit der Vereinigung zweier gleichen Atome multiplicirt durch einen einfachen Factor, der häufig die Einheit sei.

Grenzen des flüssigen Zustandes.

P. Kremers (1) bespricht die Aggregatzustände der Verbindungen zweiter Ordnung (2), indem Er auf die Regelmäſsigkeiten hinweist, welche unter Zugrundelegung des von Ihm (3) beschriebenen Körpernetzes eine Vergleichung dieser Verbindungen bezüglich der Temperaturgrenzen des flüssigen Zustandes ergiebt.

Gefrieren von Wasser und Wismuth.

A. Tribe (4) hat durch Beobachtung des Erstarrens verschiedener Körper, wie Wasser, Wismuth, Paraffin, Kaliumhydrat und -Chlorat, gefunden, daſs bei allen Körpern, mit Ausnahme von Wasser, das Erstarren unten beginnt und nach oben fortschreitet. Hieraus ergiebt sich, daſs geschmolzenes Wismuth sich nicht vor dem Erstarren ausdehnt, wie es beim Wasser der Fall ist, sondern daſs es sich bis zu seinem Erstarrungspunkt zusammenzieht und deshalb zu Boden sinkt.

Schmelzen und Erstarren der Fette.

Th. Wimmel (5) hat bei vielfachen Versuchen über Schmelzen und Erstarren der Fette die Beobachtung gemacht, daſs einige Fette, wie Schweineschmalz, Rinds- und Hammelstalg, erst ganz durchsichtig bei einer Temperatur werden, die wenige oder mehrere Grade höher liegt, als diejenige, bei welcher sie völlig dünnflüssig geworden sind, während Japanwachs das entgegengesetzte Verhalten zeigt. Wimmel bestimmt daher die Schmelzpunkte von Fetten nach einem Verfahren von Bouis, wonach das verflüssigte Fett in enge, an beiden Seiten offene Glasröhrchen gebracht wird, welche nach dem Erstarren desselben unter

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 498. — (2) Bezüglich der Verbindungen erster Ordnung siehe Jahresber. f. 1865, 10; bezüglich der unzerlegten Stoffe, Jahresber. f. 1864, 76. — (3) Jahresber. f. 1863, 13. — (4) Chem. soc. J. VI, 71; Bull. soc. chim. [2] IX, 308; Zeitschr. Chem. 1868, 350. — (5) Pogg. Ann. CXXXIII, 121; im Ausz. Zeitschr. anal. Chem. VII, 267.

Schmelzen und Erstarren der Fette.

Wasser so lange erwärmt werden, bis das wieder flüssig gewordene Fett durch das in die untere enge Oeffnung des Röhrchens eindringende Wasser hinaufgedrückt wird. Die Röhrchen müssen recht dünnwandig, völlig cylindrisch ausgezogen und von glatter Innenfläche sein. Solche von $^1/_3$ bis $^1/_6$'' Durchmesser, welche durch Ansaugen auf etwa 1'' mit dem geschmolzenen Fett gefüllt und nach dem Erstarren desselben 1 bis 2 Tage bei Seite gelegt waren, gaben bis auf $^1/_4{}^0$ übereinstimmende Resultate. Der durch das langsame Aufsteigen einiger Fettarten hervorgerufene Fehler wird selten $^1/_2{}^0$ erreichen. Alle eigentlichen Fette, d. h. Glyceride, erstarren unter Temperaturerhöhung bei einer Temperatur, welche mehr oder weniger weit unter dem Schmelzpunkt liegt, während bei anderen fettähnlichen Substanzen, welche keine Glyceride sind, wie z. B. beim Bienenwachs und dem Wallrath, das Erstarren gleich unter der Schmelztemperatur eintritt.

Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten.

Jamin, Amoury und Descamps (1) haben zur Ermittelung der Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten eine Methode beschrieben, welche die durch die Zusammendrückung der Wände des Piezometers erfolgende Volumänderung durch den Versuch giebt, während dieselbe bei den früheren Untersuchungen (2) nach verwickelten und zweifelhaften Formeln berechnet worden sei, die sich auf die Elasticitätstheorie stützten. Ein gläsernes Piezometer besteht aus einem starken Behälter und aus einer sehr feinen calibrirten Röhre und wird nach der Füllung mit der zu untersuchenden ausgekochten Flüssigkeit in Verbindung mit einem Manometer gesetzt. Das durch jede Vermehrung des Druckes erfolgende Sinken des Flüssigkeitsniveaus giebt die scheinbare Zusammendrückbarkeit. Um zugleich die Volumvergrößerung des Gefäßes zu ermitteln, wird das

(1) Compt. rend. LXVI, 1104. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 133, 135; f. 1850, 85; f. 1851, 79.

Zusammendrückbarkeit von Flüssigkeiten.

Piezometer ganz in ein geschlossenes Gefäfs versenkt, welches mit Wasser gefüllt ist und nach Aufsen eine graduirte, mit der Piezometerröhre möglichst übereinstimmende Röhre hat. Durch jede Vergröfserung des Piezometers wird das umgebende Wasser zurückgedrängt und steigt in der äufseren, zur Vermeidung von Druckänderungen horizontal umgebogenen Röhre um den zu messenden Betrag. Temperaturschwankungen werden durch Einsenken des Apparats in einen Wasserbehälter vermieden. Es wurden für je verschiedene Drucke die Aenderungen der beiden Niveau bei regelmäfsigen Temperaturveränderungen beobachtet, aber ein Einflufs der letzteren auf die Aenderungen durch Druck nicht wahrgenommen. Die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeit und die Ausdehnung des Glasgefäfses wurden dem Druck proportional gefunden. Diese Methode wurde angewandt auf die am wenigsten zusammendrückbare Flüssigkeit. Die Zahlenwerthe sind geringer als diejenigen von Regnault (1) und nähern sich den von Grassi (2) berechneten nach den Formeln von Wertheim (3), die also gut sind.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt.

G. Hinrichs (4) stellt in Betreff des Siedepunktes als allgemeines Gesetz auf, dafs derselbe von der Form der Atome abhänge : je symmetrischer das Atom sei, desto niedriger der Siedepunkt, und umgekehrt. Derselbe führt als Beispiele an zunächst die isomeren Verbindungen der Formel $C_6H_{14}O$, aus deren typischer Formel sich die mehr oder minder symmetrische Constitution erschliefsen läfst :

Name	typische Formel	Siedepunkt
Hexylalkohol	$\left.\begin{matrix}C_6H_{13}\\H\end{matrix}\right\}O$	150°
Methyl-Amyl-Aether	$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\CH_3\end{matrix}\right\}O$	92

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 134. — (2) Jahresber. f. 1850, 85. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 127. — (4) Contributions to molecular science or atomechanics, Nr. 1 u. 2; Jowa-City, United States, 1868, S. 24 bis 29.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt.

Name	typische Formel	Siedepunkt
Aethyl-Butyl-Aether	$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	80°
Propyläther	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_7\\ \Theta_3H_7\end{matrix}\right\}\Theta$	76 [1])

[1]) Dieser Siedepunkt ist durch Interpolation aus denjenigen der anderen einfachen Aether abgeleitet.

Ferner folgende Amine, von welchen die isomeren von bekanntem Siedepunkt in derselben horizontalen Reihe stehen :

Name	typische Formel	Siedepunkt	Name	typische Formel	Siedepunkt
Aethylamin	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$	18°,7	Dimethylamin	$\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\\ H\end{matrix}\right\}N$	8°,5
Propylamin	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_7\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$	49,7	Trimethylamin [1])	$\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}N$	4-5
Butylamin	$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$	69	Diäthylamin	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}N$	57,5
Hexylamin	$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_{13}\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$	126	Triäthylamin	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}N$	91
Octylamin	$\left.\begin{matrix}\Theta_8H_{17}\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$	170	Amyl-Aethyl-Methyl-Amin	$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{11}\\ \Theta_2H_5\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}N$	135

[1]) Der Siedepunkt des Trimethylamins liegt nach A. W. Hofmann bei 9°,3.

Die Ursache des besagten, durch die aufgeführten Beispiele bestätigten Gesetzes sei handgreiflich. Beim Sieden wird die Flüssigkeit in Dampf von der Spannung des auf der Flüssigkeit lastenden Druckes verwandelt. Dämpfe und Gase sind aber charakterisirt durch Atome oder Theilchen, welche sich in gleicher Weise nach allen Richtungen hin bewegen. Nach Hinrichs erfordert es aber ein gröfseres Moment, eine gröfsere Kraft, und daher einen höheren Hitzegrad, einen mehr unsymmetrischen Körper sich gleich gut nach allen Richtungen bewegen zu lassen, als einen mehr symmetrischen.

Siedeverzüge.

G. Krebs (1) hat unter theilweiser Wiederholung der

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 673.

Siedeverzüge.

Versuche von Dufour (1) beobachtet, dafs, wenn bei Wasser, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert wurde, durch Auskochen, Erkaltenlassen auf 75° und nachheriges vorsichtiges Auspumpen ein Siedeverzug eingetreten war, der nach völligem Auspumpen 30 bis 40° beträgt, das Kochen sicher und mit grofser Heftigkeit beginnt durch momentanes Erhitzen und ferner durch derartiges Bewegen des Wassers, dafs es an den Wänden des Siedegefäfses in die Höhe schwankt. In letzterem Falle scheint Ihm die Berührung des Wassers mit den Gasblasen in dem oberen Theil des Siedegefäfses die Ursache des plötzlichen Aufkochens zu sein, wie auch stets bei Wiederholung eines Versuchs von Dufour (2) durch Einführung gasiger Körper das Wasser zu heftigem Kochen gebracht wurde. Krebs ist der Ansicht, dafs sich auf die beiden angeführten Ursachen manche Dampfkesselexplosionen zurückführen lassen.

Zusammenhang zwischen dem Molecularvolum von Flüssigkeiten, ihrer Cohäsion und Dampfdichte.

J. J. Waterston (3) hat im Anschlufs an Seine frühere (4) Abhandlung eine weitere veröffentlicht über gewisse thermomoleculare Beziehungen von Flüssigkeiten und ihrer gesättigten Dämpfe, in welcher Er unter Zugrundelegung der experimentellen Untersuchungen von Pierre und Regnault den Zusammenhang betrachtet zwischen Molecularvolum, Cohäsion von Flüssigkeiten und Dichte ihrer gesättigten Dämpfe.

Ausdehnung und Zusammendrückung gesättigter Dämpfe.

F. Cazin (5) hat Versuche angestellt über theilweise Verflüssigung der gesättigten Dämpfe von Wasser, Aether, Chloroform und Benzin durch Volumänderung ohne Wärmezufuhr oder -Entziehung. Der gesättigte Dampf wurde untersucht in einem horizontalen kupfernen, durch parallele Spiegelglasplatten geschlossenen Cylinder, welcher durch ein Oelbad erwärmt wurde. Mit diesem horizontalen stand

(1) Jahresber. f. 1865, 31. — (2) Jahresber, f. 1864, 73. — (3) Phil. Mag. [4] XXXV, 81. — (4) Jahresber. f. 1864, 70. — (5) Compt. rend. LXVI, 1152.

Ausdehnung und Zusammendrückung gesättigter Dämpfe.

ein in dasselbe Oelbad eintauchender verticaler Cylinder in Verbindung, welcher einen Kolben enthielt, vermittels dessen das Volum des Dampfes rasch vergröſsert oder verringert wurde. Als Kennzeichen einer Verflüssigung diente die durch die Spiegelglasscheiben beobachtete Nebelbildung. Die Einführung des Dampfes geschah aus einem auf die Temperatur des Oelbades erhitzten Kessel, welcher durch Hähne mit den beiden Cylindern in Verbindung stand, so daſs die zwei Endflächen des Kolbens gleichem Druck ausgesetzt wurden und derselbe also leicht beweglich war. Ein am Kessel angebrachtes Manometer gab den Druck an, der bis zu zehn Atmosphären gesteigert werden konnte. Gesättigter *Wasserdampf* trübte sich stets durch Ausdehnung und niemals durch Zusammendrückung; *Aetherdampf* verhielt sich umgekehrt : Beides hat schon Hirn beobachtet. *Chloroformdampf* gab durch Ausdehnung Nebel bis zu 130°, wo dieser sehr schwach und nicht leicht zu erhalten war; bei Zusammendrückung blieb der Dampf durchsichtig. Oberhalb 136° war die Zusammendrückung von sehr sichtbarem Nebel begleitet, der mit steigender Temperatur stärker und niemals bei Ausdehnung beobachtet wurde. Die Untersuchungen wurden von 80° bis 150°, mithin bis zu einem Druck von neun Atmosphären angestellt. *Benzindampf* verhielt sich wie Chloroform und zeigte Nebelbildung nur durch Ausdehnung bis 115°, und nur durch Zusammendrückung oberhalb 130°. Es ist somit experimentell erwiesen, daſs für Chloroform und Benzin unterhalb einer bestimmten (Umkehrungs-) Temperatur die Ausdehnung des gesättigten Dampfes ohne Wärmezufuhr und ohne Wärmeentziehung von einer theilweisen Verflüssigung begleitet ist, während oberhalb derselben die Zusammendrückung eine Verflüssigung bedingt. Es bewahrheitet sich hierdurch eine Folgerung aus thermodynamischen Formeln, zu welcher verschiedene Forscher von verschiedenen Gesichtspunkten aus gelangt sind. Die nach empirischen Formeln von Regnault durch Cazin berechneten Um-

Ausdehnung und Zusammendrückung gesättigter Dämpfe.

kehrungstemperaturen sind : 520° für Wasser, — 113° für Aether, 123° für Chloroform, 100° für Benzin. Die erste Zahl ist von Rankine 1854 gefunden worden; später hat Dupré und hat Combes entsprechende Rechnungen für andere Flüssigkeiten ausgeführt, und die Verschiedenheit der Ergebnisse erklärt sich durch die Wahl der nicht scharf bestimmten Beobachtungswerthe. Um eine Vorstellung von dem Genauigkeitsgrad Seiner Versuche zu geben, hat Cazin nach den Formeln der Thermodynamik die Gewichtsmengen des unter den Versuchsumständen verflüssigten Chloroformdampfes berechnet

Anfangstemperatur	Anfangsvolum	Endvolum	Verflüssigter Dampf	Thermometrische Wirkung
100°	5,844 l	6,862 l	0,174 gr	— 6,8°
110	„	„	0,123	— 7,3
120	„	„	0,070	— 7,6
130	6,862	5,844	0,518	+ 8,5
140	„	„	0,644	+ 9,0
150	„	„	0,815	+ 9,6

Theorie und Erfahrung zeigen hiernach befriedigende Uebereinstimmung.

Innere Arbeit bei der Ausdehnung von Gasen.

A. Cazin (1) hat die Druckänderungen in einer plötzlich aus einem Behälter in einen anderen überströmenden Gasmasse beobachtet von der Herstellung der Druckgleichheit an bis zur Wiederherstellung der Anfangstemperatur des Gases, nach einer Methode, deren Principien Er in dem a.a.O. gegebenen Auszug Seiner Abhandlung darlegt. Sobald man die beiden Behälter untereinander in Verbindung setzt, stellt sich die Druckgleichheit in weniger als 0,1 Sec. her. Sofort wächst der Druck während mehrerer Secunden, anfangs sehr rasch, hierauf um so langsamer, je mehr sich das Gas von dem Mariotte'schen Gesetz entfernt, erreicht ein Maximum und nimmt endlich sehr langsam bis zur Wiederherstellung der Anfangstemperatur ab. Dieses Er-

(1) Compt. rend. LXVI, 483; Instit. 1868, 93.

gebnifs erklärt sich leicht aus den Grundlehren der Thermodynamik. Mit beginnender Ungleichheit des Druckes geräth ein Theil des Gases in Wirbelbewegung; Temperaturerniedrigung findet in dem ausgedehnten, Temperaturerhöhung in dem zusammengedrückten Theil statt. Die lebendige Kraft des bewegten Theils wird nach und nach in Wärme umgewandelt, wodurch der Druck wächst. Wenn die Wände für Wärme undurchdringlich wären, würde sich das Gleichgewicht wiederherstellen, ohne dafs äufsere Arbeit dabei in's Spiel käme, da Wärme von der Umgebung weder aufgenommen, noch an sie abgegeben würde. Die Temperatur würde unter der Anfangstemperatur bleiben und der Unterschied um so gröfser sein, je mehr sich das Gas von dem Mariotte'schen Gesetz entfernt. Die Wände liefern aber dem abgekühlten Theil des Gases Wärme und entziehen solche dem erwärmten Theil, ohne dafs diese beiden Wirkungen sich vollständig ausgleichen, sondern es empfängt die Gesammtgasmasse etwas Wärme von aufsen, in Folge dessen nach vollendeter Mischung die Temperatur um Weniges die Anfangstemperatur überschritten hat und zu ihr nur ziemlich langsam zurückkehrt. Diese Beobachtungen ergänzen den berühmten Versuch, durch welchen Joule die schliefsliche Wärmewirkung zu bestimmen suchte, welche die Ausdehnung eines Gases ohne innere Arbeit begleitet.

Innere Arbeit bei der Ausdehnung von Gasen.

J. Clerk Maxwell (1) hat eine umfassende Arbeit über die dynamische Theorie der Gase veröffentlicht. Die mathematischen Entwickelungen erstrecken sich u. A. auf: die gegenseitige Einwirkung zweier Molecule, und zweier Systeme sich bewegender Molecule; die endliche Vertheilung der Geschwindigkeit unter den Moleculen zweier nach irgend einem Kräftegesetz auf einander einwirkender Systeme; die Aenderung der Geschwindigkeitsfunctionen in

Dynamische Theorie der Gase.

(1) Phil. Mag. [4] XXXV, 129 bis 145 und 185 bis 217.

Dynamische Theorie der Gase.

Folge der Zusammenstöſse der Molecule; die Wirkung äuſserer Kräfte auf ein System sich bewegender Molecule; den Gesammtbetrag der Aenderung der verschiedenen Geschwindigkeitsfunctionen der Molecule des ersten Systems, welche entspringen aus den Zusammenstöſsen mit Moleculen beider Systeme; die Theorie eines aus sich bewegenden Moleculen zusammengesetzten Mediums; Durchgänge durch einen ebenen Querschnitt; Energie des Mediums; Wärmeleitung; Continuitätsgleichung; Bewegungsgleichung; Gleichgewichtsbedingungen einer Gasmischung; Diffusion der Gase; Temperaturgleichgewicht zwischen zwei Gasen; das Gesetz äquivalenter Volume (1); Abkühlung durch Ausdehnung; specifische Wärme; Wärmewirkungen der Diffusion; innere Reibung.

Capillaritätsconstanten fester und geschmolzener Körper.

G. Quincke (2) wurde durch die Beobachtung, daſs geschmolzene Substanzen, wie Kitt oder Glas, die in weichem Zustande eine Gleichgewichtsoberfläche haben bilden können, eine unverhältniſsmäſsig groſse Festigkeit zeigen, auf das Princip geführt, daſs die Erscheinungen der Capillarität nicht bloſs bei Flüssigkeiten, sondern auch bei festen Körpern auftreten müssen, insofern diese nicht absolut starr sind und eine Verschiebung der kleinsten Theilchen zulassen. Er sucht eine Reihe von Erscheinungen zu erklären durch die Annahme einer Spannung in der Oberfläche fester Körper, mag diese eine freie Oberfläche sein, d. h. an Luft grenzen, oder mag sie die gemeinschaftliche Grenzfläche eines anderen festen oder flüssigen Körpers sein. Ist die freie Oberfläche eines festen Körpers dieselbe, wie die einer Flüssigkeit, auf welche dieselben äuſseren Kräfte wirken, so kommt der freien Oberfläche desselben

(1) Welches besagt, daſs bei gleichem Druck und bei gleicher Temperatur die Dichtigkeiten verschiedener Gase sich verhalten wie ihre Moleculargewichte. — (2) Pogg. Ann. CXXXIV, 356, CXXXV, 621; Berl. Acad. Ber. 1868, Febr., S. 132 u. Mai; N. Arch. ph. nat. XXXII, 228.

Capillaritäts-constanten fester und geschmolzener Körper.

eine bestimmte Festigkeit zu, gemessen durch den auf die Längeneinheit der Oberfläche ausgeübten Zug. Die Festigkeit runder Metalldrähte mufs sich daher durch zwei Glieder ausdrücken lassen, deren erstes proportional dem Querschnitt und deren zweites proportional der Peripherie des Drahtes ist. Zu diesem Gesetz für die Festigkeit F der Metalldrähte ist durch zahlreiche Versuche rein empirisch auch Karmarsch (1) gekommen, welcher $F = aD^2 + bD$ setzt, wo D den Durchmesser des Drahtes und a und b Constante bedeuten. Die Gültigkeit dieses Ausdruckes ist nachgewiesen bei Drähten aus den verschiedensten Bezugsquellen von Gold, Stahl, Eisen, Neusilber, Silber, Messing, Kupfer, Platin und Zink, sowohl in ausgeglühtem wie in nicht geglühtem Zustande. Quincke giebt vorstehendem Ausdruck die Gestalt $f = \alpha . 2\pi r + \beta . \pi r^2$, wo f in Grammen die Festigkeit für Drähte vom Halbmesser r in Millimetern bezeichnet, und leitet aus den Werthen von Karmarsch für einige feste Metalle von gewöhnlicher Temperatur (15°) die Capillaritätsconstante α ab, welche den auf 1^{mm} der Oberfläche (Peripherie) ausgeübten Zug in Grammen mifst, während man die gewöhnlichen Capillaritätsconstanten von Flüssigkeiten in Milligrammen anzugeben pflegt.

Capillaritätsconstante α der festen Metalle.

	hart gezogen	ausgeglüht
Eisen	5731gr	1592gr
Platin	3025	2388
Kupfer	2388	0
Silber	2388	478
Gold	1592	478
Zink	557	—
Stahl	6685	955
Neusilber	6685	1114
Silber (12 löth.)	5253	2547
Gold (14 kar.)	3661	2228
Messing (Draht)	2547	1751
„ (Saiten)	1751	637

(1) Vgl. bezüglich der Literatur Jahresber. f. 1859, 119.

Da sich die Flüssigkeitsschicht in der Nähe der freien Oberfläche wie eine gespannte Membran verhält, so wird die Oberfläche äufseren Eindrücken einen um so gröfseren Widerstand eutgegensetzen, je gröfser die Capillaritätsconstante α ist. Die Metalle müssen sich also nach dem Werth von α in derselben Reihe ordnen, wie wenn man sie nach ihrer Härte folgen läfst, wie die Versuche von Karmarsch oder Calvert und Johnson (1) mit hinlänglicher Genauigkeit zeigen. Auch Karmarsch hat schon hervorgehoben, dafs die Reihenfolge der ausgeglühten Metalle, mag man sie nach ihrer Härte oder ihrer Festigkeit ordnen, dieselbe ist.

Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper.

Quincke hat auch Versuche zur Bestimmung der Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper, besonders der Metalle angestellt. Die edlen Metalle wurden in Form verticaler Drähte, Glas als Glasfäden, in einer Flamme von möglichst niedriger Temperatur geschmolzen, bis der darin hängende Tropfen abfiel. Vernachlässigt man die geringe Menge der an dem dünnen Draht zurückbleibenden geschmolzenen Metallmasse, so ist das Gewicht P des abfallenden Tropfens das gröfste Gewicht, welches die geschmolzene verticale Metallmasse zu tragen vermag, oder $P = \alpha . 2r\pi$, wo 2r der Durchmesser des Drahtes in Millimetern, α die Capillaritätsconstante des betreffenden geschmolzenen Metalls. Die durch vorstehende Gleichung ausgedrückte Beziehung wird bestätigt durch Messungen an einer Reihe von Platindrähten.

Durchmesser des Platindrahtes 2r	Gewicht der Tropfen P	Capillaritätsconstante α
0,5675mm	0,2912gr	163mgr
0,3689	0,2055	177,4
0,1921	0,0996	165,1
0,0993	0,0530	169,8
0,0767	0,0410	169,9
		Mittel 169,04

(1) Vgl. bezüglich der Literatur Jahresber. f. 1859, 119.

Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper.

Unedle Metalle und andere Körper, wie Zinn, Zink, Selen, wurden in Glasröhren geschmolzen, deren unterer Theil trichterförmig in ein dünnes verticales Rohr endete. Bestimmungen, wo der Tropfen theilweise an der inneren, theilweise an der äufseren Peripherie der Glasröhre sich gebildet hatte, oder wo die äufsere Glaswand vom Tropfen benetzt war, wurden verworfen. Bei denjenigen Körpern, welche, wie Phosphor, Cadmium, Blei, Antimon, Wismuth, sich leicht oxydiren, wurden die Tropfen durch näher beschriebene Vorrichtungen in einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure entstehen gelassen. Einige mit Zink gleicherweise angestellte Versuchsreihen zeigen, dafs die Capillarconstante von der Natur des umgebenden Gases wenig oder gar nicht abhängt. Natrium und Kalium fielen statt in Wasser in Steinöl und war die Kohlensäure vollständig getrocknet, doch sind die Zahlen für Kalium unsicher. Bei einer Reihe von Salzen wurden Perlen derselben an einem horizontalen Platindraht von gemessenem Durchmesser geschmolzen, mit einem anderen dünnen Platindraht wurde nach Bedürfnifs Salz zugefügt oder fortgenommen und so durch Probiren die Salzmenge gefunden, die von dem unteren Ende des vertical gestellten Drahtes gerade noch getragen wurde, oder gerade abfiel. Ein horizontaler Draht trägt wegen der gröfseren Berührungslinie einen gröfseren Tropfen als ein verticaler Draht unter denselben Umständen. Die abgefallenen Salzperlen wurden auf einem Platinblech aufgefangen und gewogen (hygroscopische Salze zwischen Uhrgläsern). Die für Wasser, Quecksilber und für Brom beim Schmelzpunkt aufgeführten Zahlen sind die nach der genaueren Methode der Steighöhen bestimmten; doch hat Quincke auch mit diesen Körpern nach der Tropfenmethode ausgeführte vergleichende Versuche näher beschrieben. Die Capillarconstante für Schwefel ist nach den Versuchen von Frankenheim (1), diejenige für

(1) Vgl. Jaresber. f. 1847 u. 1848, 4.

Capillaritäts-constanten geschmolzener Körper.

Wachs nach Versuchen von Werthcim(1) berechnet. In der folgenden Tabelle sind die verschiedenen Mittelwerthe der Capillarconstanten α zusammengestellt und die Substanzen nach der Gröfse derselben geordnet. Aufserdem sind noch die Werthe von $a^2 = \frac{2\alpha}{\sigma}$ und von a aufgeführt, wo σ das specifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit bezeichnet. Das ebenfalls verzeichnete spec. Gewicht σ_0 für die Temperatur 0° der betreffenden Substanzen hat Quincke bestimmt, mit Ausnahme derjenigen, die mit einem * bezeichnet sind, und daraus das spec. Gewicht σ für den Schmelzpunkt berechnet. Wegen der Unkenntnifs des Ausdehnungscoefficienten, des Schmelzpunktes und der Ausdehnung oder der Contraction beim Schmelzen selbst sind die angeführten Werthe von σ mehr oder weniger unsicher.

Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper :

Substanz	Schmelzpunkt	σ_0	σ	α	a^2	a
				mgr	□mm	mm
Platin	(2000)°	20,033	18,915	169,04	17,86	4,227
Palladium	(1950)	11,4 *	10,8	(136,4)	25,26	5,026
Gold	1200	18,002	17,099	100,22	11,71	3,423
Zink (in CO_2)	360	7,119	6,900	87,68	25,42	5,042
Zink (in Luft) . . .	360	7,119	6,900	82,79	24	4,899
Cadmium (in CO_2) . .	320	8,627	8,394	70,65	16,84	4,103
Zinn	230	7,267	7,144	59,85	16,75	4,094
Quecksilber	— 40	13,596	—	58,79	8,646	2,941
Blei (in CO_2)	330	11,266	10,952	45,66	8,339	2,887
Silber	1000	10,621	10,002	42,75	8,549	2,923
Wismuth (in CO_2) . .	265	9,819	9,709	38,93	8,019	2,831
Kalium (in CO_2) . . .	58	0,865*	—	(37,09)	85,74	8,768
Natrium (in CO_2) . .	90	0,972	—	25,75	52,97	7,278
Antimon (in CO_2) . .	432	6,620	6,528	24,92	7,635	2,764
Borax	(1000)	2,6 *	2,5	21,60	17,28	4,254
Kohlens. Natron . . .	(1000)	2,509*	2,45	20,96	17,11	4,136

(1) Vgl. hinsichtlich der Literatur Jahresber. für Physik von Fr. Zamminer f. 1857, 5.

Capillaritätsconstanten geschmolzener Körper :

Capillaritäts-constanten geschmolzener Körper.

Substanz	Schmelz-punkt	σ_0	σ	α	a^2	a
				mgr	□mm	mm
Phosphorsalz	—	2,502	2,45	20,57	16,79	4,098
Chlorsilber	—	5,55 *	5,5	19,01	6,911	2,629
Glas	(1100)	2,452	2,380	18,09	15,21	3,899
Kohlens. Kali	1200	2,300	2,2	16,33	14,82	3,846
Chlorcalcium	—	2,219	2,15	15,31	14,24	3,774
Chlorlithium	—	1,998*	—	12,07	12,10	3,478
Chlornatrium	—	2,092	2,04	11,63	11,40	3,377
Borsäure	(1300)	1,83 *	1,75	10,69	12,22	3,495
Salpeters. Kali . . .	339	2,059	2,04	9,954	9,759	3,124
Chlorkalium	—	1,932	1,870	9,516	10,18	3,19
Wasser	0	1	—	8,79	17,58	4,193
Selen	217	4,3 *	4,2	7,180	3,419	1,849
Brom	— 21	3,187	3,25	6,328	3,895	1,973
Schwefel	111	2,033	1,966	4,207	4,280	2,068
Phosphor (in CO_2) . .	43	1,986*	1,833	4,194	4,575	2,140
Wachs	68	0,963	—	3,40	7,061	2,657

Aus der vorstehenden Tabelle folgt als merkwürdigstes Resultat, dafs sich die Werthe der Constanten a^2 für die Metalle und zum Theil auch für die übrigen Substanzen in Gruppen von nahezu gleicher Gröfse ordnen, die durch ganze Vielfache der Zahl 4,3 bestimmt sind. Tropfen also verschiedene Substanzen in geschmolzenem Zustande bei einer Temperatur, die wenig höher als ihr Schmelzpunkt liegt, aus Röhren von demselben Durchmesser, so verhalten sich die Volume der Tropfen wie die Zahlen 1, 2, 3 u. s. w. — Ein Zusammenhang der Capillaritätsconstanten mit anderen physikalischen oder chemischen Eigenschaften, welchen man wohl vermuthet hat (vgl. Dupré, Ann. chim. phys. [4] IX, 330 ff.), wie z. B. mit dem Aequivalent, ist aus diesen Beobachtungen nicht zu entnehmen.

Durch besondere Versuche hat sich Quincke überzeugt, dafs die durch die Erfahrung für Wasser und andere Flüssigkeiten nachgewiesene Zunahme (1) der Capillaritäts-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1; f. 1856, 3 und diesen Bericht S. 24.

constanten mit sinkender Temperatur auch beim Quecksilber stattfindet, im Widerspruch mit der Angabe von Frankenheim (1).

Capillarität von Salzlösungen bei verschiedener Concentration.

Buliginsky (2) hat Untersuchungen über die Capillarität einiger Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationen unter besonderen Vorsichtsmafsregeln ausgeführt. Es wurden sechs verschiedene Capillarröhren benutzt, drei dickwandige und drei dünnwandige von einer angeblich anderen Glassorte. Der nach der Idee von Magnus eingerichtete Apparat bestand aus einem hölzernen Gestell, auf dem eine starke Glasplatte horizontal angebracht war. In drei Oeffnungen dieser konnten drei Capillarröhren senkrecht befestigt werden, durch eine vierte ging eine, nach unten in eine Elfenbeinspitze endende und oberhalb der Glasplatte mit einer Marke versehene, Schraube, welche bis zur Berührung mit der Flüssigkeitsoberfläche hinabgesenkt wurde. Die zu untersuchende Flüssigkeit war in einem unter der Glasplatte befindlichen Glasgefäfs mit abgeschliffenen Rändern enthalten, welches durch flache Keile bis zur Berührung mit der Glasplatte gehoben wurde, um Verdunstung zu vermeiden und vor Staub zu schützen. Der Stand der Flüssigkeit in den Röhren wurde vermittelst eines Kathetometers abgelesen, die vorwiegend einflufsreichen Lufttemperaturen durch ein zwischen den Röhren aufgestelltes Thermometer bestimmt und das Mittel derselben (die während der Beobachtungszeit um höchstens 0,8° C. schwankten) als Temperatur der Flüssigkeit angenommen. Die Capillarröhren wurden von einem Beobachtungstage bis zum anderen in einem geschlossenen, mit verdünnter Salpetersäure gefüllten Gefäfse aufbewahrt; vor dem Einlegen in dasselbe wurde die Salpetersäure in jede Röhre aufgesaugt, um sicher zu sein, dafs diese ganz benetzt werde.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 12. — (2) Pogg. Ann. CXXXIV, 440.

Vor jeder Beobachtung wurden die Röhren in ein Gefäfs mit destillirtem Wasser gebracht und letzteres so lange mit dem Munde aufgesaugt, bis es aufhörte sauer zu schmecken; hierauf wurden die Röhren getrocknet, indem durch dieselben die Luft mit dem Munde so lange hindurchgezogen wurde, bis die innere Fläche überall eben und glänzend erschien. Um die schwierigen Bestimmungen des Durchmessers der Röhren zu umgehen und unabhängig zu werden von kleinen Verschiedenheiten in der Weite der Röhren, sowie von den Abweichungen des Querschnittes von der Kreisgestalt, wurden die Röhren so tief eingesenkt, dafs der Meniskus sich stets an derselben, auf jeder Röhre ein- für allemal bezeichneten Stelle befand. Die auf diese Weise für verschiedene Flüssigkeiten in derselben Röhre erhaltenen Höhen wurden auf diejenige des Wassers als Einheit bezogen.

Capillarität von Salzlösungen bei verschiedener Concentration.

Die umfassendsten Beobachtungen wurden mit Wasser und mit vier verschiedenen Lösungen von Kalisalpeter in Wasser angestellt.

Beschaffenheit der angewandten Lösungen :

	Kalisalpeter in 100 Gewichtstheilen der Lösung	Dichtigkeit bei 15° bezogen auf Wasser von 4°
Destillirtes Wasser . . .	—	0,99918 *)
Lösung I	4,630	1,0270
Lösung II	7,572	1,0465
Lösung III	10,405	1,0657
Lösung IV	13,218	1,0862

*) Diese Dichtigkeit ist nach der von H. Kopp (vgl. Jahresber. f. 1847/48, 66) angegebenen Formel berechnet.

Um Behufs Zurückführung sämmtlicher Beobachtungen auf eine und dieselbe Temperatur, nämlich auf 15°, den Einflufs von Temperaturverschiedenheiten auf die Capillarhöhen zu bestimmen, wurde während einiger Zeit das Beobachtungszimmer auf der Temperatur von 9 bis 12° gehalten, das anderemal auf der von 15 bis 18°, das drittemal auf der von 22,5 bis 24,5°; die entsprechenden Beob-

Capillarität von Salzlösungen bei verschiedener Concentration.

achtungen sind mit Gruppe I, Gruppe II, Gruppe III bezeichnet. Aus den angestellten Beobachtungen der Gruppen I und III ergeben sich für jede einzelne Flüssigkeit in den sechs Röhren folgende relativen Höhen, diejenige bei der niederen Temperatur stets = 100 gesetzt :

	Destillirtes Wasser	Lösung I	Lösung II	Lösung III	Lösung IV
Höhe { bei	12,2°=100	10,3°=100	11,4°=100	13,3°=100	11,3°=100
Höhe { bei	23,7°	24,1°	23,8°	23,0°	22,7°
Höhe	97,65	97,00	97,72	98,16	98,31
	97,58	97,55	97,78	98,14	98,54
	97,77	97,69	97,91	98,35	98,56
	97,91	97,50	97,89	98,52	98,35
	97,86	97,40	97,87	98,42	98,45
	97,57	97,53	97,87	98,44	98,55
Mittlere Höhe .	97,72	97,44	97,84	98,34	98,46
Temperaturunterschied . . .	11,5°	13,8°	12,4°	9,7°	11,4°
Höhenunterschied für 1° . . .	0,198	0,185	0,174	0,171	0,135

Reducirt man hiernach die einzelnen Werthe der drei Beobachtungsgruppen auf 15° und berechnet man die Verhältnifszahlen für die Capillarhöhe des Wassers = 100 einerseits, multiplicirt man ferner andererseits, um die Capillaritätsconstanten zu erhalten, die sonach sich ergebenden Mittelwerthe mit den entsprechenden, in der ersten Tabelle aufgeführten Dichtigkeiten und reducirt diese Producte ebenfalls auf Wasser = 100, so hat man folgende Verhältnifszahlen :

	Capillarhöhen bei 15°				Capillaritätsconstanten bei 15°
	Gruppe I	Gruppe II	Gruppe III	Mittel	
Destillirtes Wasser	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Lösung I . . .	98,07	97,89	98,06	98,00	100,73
Lösung II . . .	96,73	96,62	96,73	96,69	101,27
Lösung III . . .	95,41	95,14	95,43	95,33	101,68
Lösung IV . . .	93,97	93,97	93,99	93,98	102,17

Capillarität von Salzlösungen bei verschiedener Concentration.

Bezeichnet G die Capillaritätsconstante für die Lösung, A diejenige für destillirtes Wasser, q die Gewichtsmenge des Salzes in 1 Grm. Lösung, p diejenige des Wassers in 1 Grm. Lösung, k eine aus den Beobachtungen zu bestimmende Constante, so scheint die Formel

$$G = A\ (p + qk)$$

ziemlich befriedigend den Zusammenhang zwischen den beobachteten Capillaritätsconstanten auszudrücken. Setzt man nämlich die Constante k = 1,1628, so erhält man

berechnet :	100,00	100,75	101,23	101,69	103,15
beobachtet :	100,00	100,73	101,27	101,68	102,17.

Die Untersuchung wässeriger Salmiaklösungen von vier verschiedenen Concentrationen, bei deren Ausführung die Beobachtungstemperaturen zwischen 15,9° und 16,6° schwankten, ergab folgende, in gleicher Weise aus den Beobachtungswerthen abgeleitete Resultate :

	Chlorammonium in 100 Gewichtstheilen der Lösung	Dichtigkeit bei 15° bezogen auf Wasser von 4°	Verhältnifs der Capillarhöhen in 6 Röhren						Mittlere Capillarhöhe	Mitteltemperatur	Capillaritätsconstanten
Dest. Wasser	0	0,99918	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	16,0°	100,00
Lösung I	5,247	1,0156	100,28	100,22	100,49	100,43	100,40	100,66	100,41	16,3	102,06
Lösung II	13,645	1,0406	100,83	100,92	100,99	101,15	100,76	101,16	100,97	16,2	105,16
Lösung III	20,449	1,0587	101,67	101,63	101,73	101,97	102,02	102,12	101,86	16,6	107,93
Lösung IV	25,242	1,0721	102,52	102,34	102,64	102,69	102,61	102,60	102,57	16,0	110,06

Auffallenderweise sind die Höhen der Salmiaklösungen gröfser als beim Wasser, während vergleichende Versuche mit Lösungen von Zucker, Chlornatrium, Jodammonium, Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und Ammoniak durchgehends kleinere Höhen als für Wasser ergaben.

Berechnet man die Capillaritätsconstanten vorstehender Salmiaklösungen nach der Formel $G = A\ (p + qk)$, indem man k = 1,3895 setzt, so erhält man

berechnet :	100,00	102,04	105,31	107,96	109,83
beobachtet :	100,00	102,06	105,16	107,93	110,06.

Bei der weniger vollkommenen Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen ist zu bedenken, dafs eine Correction wegen der Temperatur hier unterblieben ist.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht bei Flüssigkeiten.

G. Hinrichs (1) stellt als neu und allgemein das Gesetz auf, dafs Verbindungen von n Kohlenstoffatomen, wenn diese je mit 1 paar Wasserstoffatomen verbunden sind und in ein Wasseratom endigen, das Atomvolum $v_n = 1 + n$ besitzen, wenn man das Atomvolum des Wassers als Einheit nimmt. Aus der Beobachtung leitet sich, wenn a das Atom-, s das spec. Gewicht eines Körpers ist, das auf dieselbe Einheit bezogene Atomvolum v ab nach der Formel $v = \frac{a}{18 . s}$. In folgender Zusammenstellung bezeichnet α die Abweichung des beobachteten Atomvolums v in Procenten von v_n und T die Siedetemperatur :

Alkohole	n	s	v	v_n	d	T
Methylalkohol . .	1	0,81	2,18	2,00	+9	66°
Aethylalkohol . .	2	0,79	3,12	3,00	+4	78,4
Butylalkohol . .	4	0,89	5,10	5,00	+2	109
Amylalkohol . .	5	0,825	5,94	6,00	—1	132
Octylalkohol . .	8	0,823	8,73	9,00	—3	180

Da die Atomvolume flüssiger Körper nur streng vergleichbar bei den Siedepunkten sind und s für ungefähr gleiche Temperatur gilt, welche bei niederen Gliedern näher den Siedepunkten liegt, so ist die Bestimmung von v im Vergleich zu den höheren Gliedern für die niederen Glieder zu hoch, in Uebereinstimmung mit der Columne d. Für je 85° unterhalb des Siedepunktes würden sich nach Hinrichs für die aufgeführten Flüssigkeiten genau die theoretischen Werthe 2, 3, 5, 6, 9 ergeben. — Da von den

(1) Contributions to molecular science or atomechanics, Nr. 1 u. 2; Jowa-City, United States, 1868, S. 15 bis 24.

Alkoholen sich unter Ersetzung der letzten H_2 durch O die Säuren ableiten, so mufs nach Hinrichs für jede dieser das Atomvolum das nämliche wie für den entsprechenden Alkohol sein.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht bei Flüssigkeiten.

Säuren	n	s	v	v_n	d	T
Ameisensäure . .	1	1,235	2,07	2,00	+3	100°
Essigsäure . . .	2	1,063	3,12	3,00	+4	118
Propionsäure . .	3	0,991	4,12	4,00	+3	140
Buttersäure . . .	4	0,974	5,015	5,00	+0,3	162
Valeriansäure . .	5	0,938	6,030	6,00	+0,5	174
Capronsäure . .	6	0,931	6,916	7,00	—1,3	199
Laurinsäure . . .	12	0,883	12,604	13,00	—3,3	?

Hinrichs giebt noch folgende Zusammenstellungen:

		s	v	v_n	d	T
Ameisensäure	CH_2O_2	1,235	2,07	2,00	+3,5	100°
Methylalkohol	CH_4O	0,814	2,18	2,00	+9	66
Aldehyd	C_2H_4O	0,801	3,05	3,00	+1,6	21
Glycol	$C_2H_6O_2$	1,125	3,06	3,00	+2	197,5
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	1,063	3,13	3,00	+4	117
Alkohol	C_2H_6O	0,81	3,15	3,00	+5	79
Glycerin	$C_3H_8O_3$	1,28	4,00	4,00	0,0	
Milchsäure	$C_3H_6O_3$	1,215	4,11	4,00	—3	
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	0,991	4,15	4,00	+4	

Die Monamine haben nach Hinrichs dieselbe mechanische Structur wie die Alkohole, ausgenommen dafs am Ende das Wasser H_2O ersetzt ist durch Ammoniak NH_3. Da $H_3 : H_2 = 3 : 2$, indem H_3 ein gleichseitiges Dreieck bilde, in welchem jede Seite nahezu gleich sei dem Abstand zwischen H und H im H_2O, so folge, dafs das Atomvolum von NH_3 sich bestimme durch $H_3N : H_2O = 3 : 2$, oder $H_3N = 1,5$ (1); hiernach müsse das Volum der Monamine $C_nH_{2n+3}N = NH_3 + nCH_2$ sein $v_n = 1,5 + n$.

(1) Wenn trotz der willkürlichen, ausgesprochenen wie stillschweigend eingeschlossenen, Annahmen, auf welchen dieser Schlufs beruht, die

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und spec. Gewicht bei Flüssigkeiten.

	n	s	v	V_n	d
Ammoniak	0	0,62	1,52	1,50	+1
Aethylamin	2	0,696	3,59	3,50	+3
Amylamin	5	0,750	6,44	6,50	—1.

Hinrichs giebt noch kurze Andeutungen über die Atomvolume der Elemente, die sich auf Seine früher (1) angeführte Vorstellung der Elementatome als Prismen von Panatomplatten gründen, welche Platten Er mit den aufeinanderfolgenden Gliedern der vorhin betrachteten Kohlenstoffverbindungen vergleicht (2).

Relatives Volum.

P. Kremers (3) hat unter Zugrundelegung des von Ihm (4) beschriebenen Körpernetzes die relativen Volumen der Verbindungen zweiter Ordnung (5) bei mittlerer Temperatur einer vergleichenden Betrachtung unterworfen.

berechneten Werthe hier mit den beobachteten zusammengestellt werden, so geschieht dieſs nur, weil eine annähernde Uebereinstimmung auch als eine bloſs empirische immerhin interessant genug wäre, und wir den Leser selbst urtheilen lassen wollen über die Zulässigkeit der stattfindenden Abweichungen. Keineswegs soll aber damit der durch obige ungeheuerliche Schluſsfolgerung gewonnene Ausdruck für die Raumerfüllung der Monamine als ein mit mechanischer Nothwendigkeit sich ergebendes Resultat anerkannt sein. *A. N.* — (1) Jahresber. f. 1867, 20. — (2) Zum Schluſs Seiner Betrachtungen über Atomvolume unterstellt Hinrichs Ansichten, deren Gegentheil Kopp ausdrücklich behauptet hat, und auf solche Weise läſst Er die von Diesem hervorgehobenen Gesetzmäſsigkeiten „in ein Labyrinth von Widersprüchen" leiten. Indem wir in diesem Vorgehen keine Absichtlichkeit voraussetzen zu dürfen glauben, können wir dasselbe nur einer befremdenden Unkenntniſs mancher Ansichten über Raumerfüllung zuschreiben, zu welchen Kopp durch groſsentheils eigene, von Hinrichs gewiſs vielfach benutzte, Versuchsergebnisse über spec. Gewicht, Wärmeausdehnung und Siedepunkte von Flüssigkeiten (vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 65; f. 1853, 33) geleitet wurde. Wir erlauben uns daher zur Erleichterung eines empfehlenswerthen aufmerksamen Studiums der Kopp'schen Ergebnisse hinzuweisen auf Jahresber. f. 1863, 303; f. 1856, 22; f. 1855, 18; f. 1854, 21. *A. N.* — (3) Pogg. Ann. CXXXIV, 284. — (4) Jahresber. f. 1863, 13. — (5) Siehe bezüglich der Verbindungen erster Ordnung Jahresber. f. 1867, 37; bezüglich unzerlegter Stoffe Jahresber. f. 1864, 69.

Dichtigkeit von Salzlösungen.

A. C. Oudemans jr. (1) hat die Dichtigkeit einiger Salzlösungen bei verschiedenem Verdünnungsgrad bestimmt und die den ganzen, in der natürlichen Zahlenreihe von 0 an aufsteigenden, Procenten an festem krystallisirtem Salz entsprechenden Dichtigkeiten abgeleitet für Magnesiumsulfat $MgSO_4 + 7H_2O$, Magnesiumnitrat $MgN_2O_6 + 6H_2O$, Magnesiumchlorid $MgCl_2 + 6H_2O$, Mangannitrat $MnN_2O_6+6H_2O$, Bleiacetat $Pb_2C_4H_3O_2+3H_2O$, Zinknitrat $ZnN_2O_6 + 6H_2O$. Folgende Tabelle beschränkt sich auf eine Angabe für 5 zu 5 pC.; die Zahlen beziehen sich auf die Dichte des Wassers bei 4° als Einheit :

Procente an kryst. Salz	Dichte der Magnesiumsulfatlösungen bei 11,5°	Dichte der Magnesiumnitratlösungen bei 14°	Dichte der Magnesiumchloridlösungen bei 14°	Dichte der Mangannitratlösungen bei 8°	Dichte der Bleiacetatlösungen bei 14°	Dichte der Zinknitratlösungen bei 14°
0	0,9996	0,9993	0,9993	0,9999	0,9993	0,9993
1	1,0046	1,0034	1,0033	1,0049	1,0057	1,0045
5	1,0246	1,0202	1,0194	1,0253	1,0317	1,0258
10	1,0497	1,0418	1,0395	1,0517	1,0659	1,0536
15	1,0754	1,0639	1,0599	1,0792	1,1018	1,0826
20	1,1018	1,0869	1,0807	1,1078	1,1399	1,1131
25	1,1289	1,1103	1,1018	1,1377	1,1808	1,1450
30	1,1566	1,1347	1,1232	1,1688	1,2248	1,1782
33	—	—	—	—	1,2525	—
35	1,1850	1,1649	1,1451	1,2012	—	1,2131
40	1,2140	1,1909	1,1673	1,2352	—	1,2496
45	—	1,2176	1,1901	1,2705	—	1,2880
48	—	—	1,2042	—	—	—
49	—	1,2397	—	—	—	—
50	—	—	—	1,3074	—	1,3292
55	—	—	—	1,3459		
60	—	—	—	1,3861		
65	—	—	—	1,4281		
70	—	—	—	1,4721		
71	—	—	—	1,4811		

Bildet man die gleichen Unterschieden an Salzgehalt entsprechenden Dichtigkeitsunterschiede, so ersieht man, dafs diese bei steigender Concentration zwar um sehr geringe Beträge, aber doch unverkennbar fortwährend rascher wachsen.

(1) Zeitschr. anal. Chem. VII, 419.

Dichtigkeit von Salzlösungen.

De Saint-Martin (1) kam durch Dichtigkeitsbestimmungen von Salzlösungen nach der Fläschchenmethode, welche sich auf eine grofse Zahl von Sulfaten, Nitraten, Chloriden erstrecken, zu den Ergebnissen, dafs das Volum eines Salzes beim Lösen in Wasser meistens eine Verringerung erleide, bei gewissen Salzen des Ammoniums aber Ausdehnung stattfinde; dafs ferner beim Mischen von Salzlösungen mit irgend einer Wassermenge keine Volumänderung eintrete (2).

Dampfdichten.

A. Horstmann (3) hat Versuche angestellt über die Veränderlichkeit der Dampfdichten in der Nähe des Siedepunktes mit *Schwefelkohlenstoff*, *Aether*, *Wasser* und *Essigsäure*. Die Genauigkeit derselben genügt nicht, um eine etwaige Gesetzmäfsigkeit abzuleiten. Drei Versuchsreihen mit Wasser, Aether und Essigsäure nach der Methode von Bunsen (4) ausgeführt, liefsen eine Aenderung der abnormen Dampfdichte in der Nähe des Siedepunkts durch längere Einwirkung der Wärme nicht nachweisen. Horstmann zieht für die Erklärung dieser abnormen Dampfdichten die Annahme, dafs die mittlere Entfernung der Molecule in Folge von gegenseitigen Anziehungen kleiner ist, als bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in anderen Gasen, der Vorstellung einer Bildung von complicirteren Moleculen oder von Moleculgruppen vor.

Dampfdichtebestimmung.

A. W. Hofmann (5) beschreibt ein von der üblichen Methode abweichendes Verfahren für Dampfdichtebestimmungen, welchem das bekannte Gay-Lussac'sche Princip zu Grunde liegt. Eine etwa 1^{m} lange und 15 bis 20^{mm} weite, oben geschlossene calibrirte Glasröhre ist mit Queck-

(1) Compt. rend. LXVII, 808. — (2) Vgl. über denselben Gegenstand Jahresber. f. 1854, 295; f. 1855, 294; f. 1856, 21; f. 1858, 38; f. 1859, 24; f. 1864, 99. — (3) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 51; N. Arch. ph. nat. XXXII, 232; Zeitschr. Chem. 1868, 460. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1867, 33. — (5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, I, 198; Chem. Centr. 1868, 1022; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 83.

silber gefüllt in einer Quecksilberwanne umgestülpt. Auf diese Weise ist über der Quecksilberkuppe eine 20 bis 30cm hohe Barometerleere abgesperrt, welche man nach Bedürfniſs durch Verlängerung der Röhre noch mehr oder weniger vergröſsern kann. Der obere Theil der Röhre ist mit einer 30 bis 40mm weiten und 80 bis 90cm langen Glashülle umgeben. Diese Glashülle verengt sich oben zu einem Zuleitungsrohr von mäſsiger Weite, welches rechtwinkelig umgebogen ist; unten umfängt diese Hülle einen um die Barometerröhre gelegten Kork, welcher von einer Abzugsröhre durchsetzt ist. Durch den zwischen Barometerröhre und Glashülle gebildeten Raum strömt nun, aus einem Glas- oder Kupfergefäſs entwickelt, oben ein- und unten austretend, je nach Umständen der Dampf siedenden Wassers, oder Anilindampf, oder der Dampf irgend einer anderen Flüssigkeit von constantem Siedepunkt. Bei Anwendung von Wasser treten die unten ausströmenden Dämpfe ohne Weiteres in die Atmosphäre; hat man sich des Anilins oder irgend einer anderen hochsiedenden Flüssigkeit bedient, so muſs für geeignete Abkühlung und Verdichtung der Dämpfe Sorge getragen werden. Hofmann hat sich durch directe Beobachtung von in den dampferfüllten Raum eingebrachten Thermometern überzeugt, daſs dieser Raum bei hinreichend rascher Dampfentwickelung stundenlang constant die Siedetemperatur der angewandten Flüssigkeit besitzt, so daſs man eine Temperaturbeobachtung während des Versuchs füglich entbehren kann. Die Einbringung der Substanz geschieht nicht in zugeschmolzenen Kügelchen, welche beim Erwärmen platzen, bisweilen aber auch nicht platzen, und deren Herstellung und Füllung immer eine unerquickliche Operation bleibt, sondern in kleinen Glasröhrchen mit eingeriebenem Stöpsel, welche aufsteigend von 20 bis 100mgr Wasser fassen und von Herrn Geiſsler in Berlin angefertigt werden. Es ist Hofmann nicht vorgekommen, daſs der Stöpsel in einem solchen Fläschchen stecken geblieben wäre, oder daſs das

Dampfdichtebestimmung.

Dampfdichtebestimmung.

Fläschchen während des Versuchs Schaden gelitten hätte. Nicht selten springt der Stöpsel schon heraus, wenn das unten eingebrachte Fläschchen in der Toricelli'schen Leere anlangt. Hofmann hat sich bisher begnügt, die Volume direct abzulesen und die Höhe der in der Röhre schwebenden Quecksilbersäule über dem Niveau der Wanne mit einem gewöhnlichen Meterstock abzumessen. Wenn man bei höherer Temperatur arbeitet, darf die Spannkraft der Quecksilberdämpfe nicht aufser Acht gelassen werden. Nicht weniger sorgfältig mufs man die Temperatur der Quecksilbersäule berücksichtigen, und gerade bei dieser Temperaturbestimmung ist eine kleine Ungenauigkeit nicht zu vermeiden, weil die mittlere Temperatur an der Stelle, wo die beiden verschieden erwärmten Säulen an einander stofsen, unberücksichtigt bleiben mufs. Von den mehrfachen naheliegenden Vortheilen, welche das beschriebene Verfahren bietet, ist der gröfste jedenfalls der, dafs man unter so geringem Druck, der sich bis auf 20 und selbst 10^{cm} herabstimmen läfst, bei verhältnifsmäfsig niedrigen Temperaturen arbeiten kann. So lassen sich z. B. für viele Körper, die gegen 120^0 und selbst gegen 150^0 sieden, die specifischen Gewichte noch mit grofser Sicherheit im Dampfe des siedenden Wassers nehmen.

Dampfspannung homologer Verbindungen.

H. Landolt (1) hat für die Anfangsglieder der Ameisensäurereihe, für Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure, die Spannkraft der Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Das von Dalton 1801 nach Versuchen über die Spannkraft der Dämpfe einer Anzahl von Flüssigkeiten behauptete Gesetz, dafs allen Substanzen bei Temperaturen, welche eine gleiche Anzahl von Graden über oder unter dem Siedepunkt bei gewöhnlichem Atmosphärendruck liegen, eine übereinstim-

(1) Academisches Programm, Bonn 1868; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 129, mit Abildung der Apparate; im kurz. Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 359.

mende Dampfspannung zukomme, besitzt nach Versuchen von Regnault (1) und von Clausius (2) zwar keine allgemeine Gültigkeit, aber für Körper von ähnlicher Natur und gleichartiger chemischer Constitution war es noch nicht erprobt.

Dampfspannung homologer Verbindungen.

Besonderes Interesse bot auch noch die zugleich sich erledigende Frage, ob die von Kopp (3) in den Siedepunkten der Glieder homologer Reihen nachgewiesenen Regelmäfsigkeiten sich nur auf die Siedepunkte beschränken, welche dem zufälligen Atmosphärendruck von 760^{mm} entsprechen. — Zu den Dampfdichtebestimmuugen sind zwei verschiedene, ausführlich beschriebene Apparate gebraucht worden, welche mit kleinen Mengen Flüssigkeit zu arbeiten erlaubten. Der für Versuche bei niedrigen Temperaturen bestimmte bestand aus zwei in einem Wasserbade befindlichen Barometern, von denen das eine die zu untersuchende Flüssigkeit enthielt, so dafs der Unterschied der Quecksilberstände die Spannung gab. Für Bestimmung der Dampfspannungen bei höheren Temperaturen befand sich die zu erhitzende Flüssigkeit ebenfalls über Quecksilber in einem cylindrischen Glasgefäfs, welches aber durch ein Luftbad erhitzt wurde und mit einem Manometer in Verbindung stand. — Aus den höchst sorgfältig ausgeführten, sehr umfangreichen und deshalb hier nicht einzeln aufführbaren Versuchsergebnissen wurden zur Prüfung des Dalton'schen Gesetzes die einer Anzahl gleicher Spannungen zugehörigen Siedepunkte (die s. g. entsprechenden Temperaturen) berechnet. Ist das Dalton'sche Gesetz richtig, so müssen die Unterschiede zwischen zwei entsprechenden Temperaturen bei allen Flüssigkeiten gleich grofs sein. Für folgende Tabelle sind alle über 100^0 liegenden Temperaturen, um eine sichere Vergleichung zu ermög-

(1) Jahresber. f. 1862, 64. — (2) Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie I, 121; Pogg. Ann. LXXXII, 276. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 47.

Dampfspannung homologer Verbindungen.

lichen, in Grade des Luftthermometers umgerechnet nach einer auf Grund eigens angestellter Versuche entwickelten Formel.

	Entsprechende Temperaturen für die Spannungen von:														
	1160 MM	Δ 200 MM	960 MM	Δ 200 MM	760 MM	Δ 200 MM	560 MM	Δ 200 MM	360 MM	Δ 200 MM	160 MM	Δ 100 MM	60 MM	Δ 30 MM	30 MM
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ameisensäure . .	—	—	—	—	99,9	9,8	90,1	13,1	77,0	21,5	55,5	22,4	33,1	14,0	19,1
Essigsäure . . .	132,4	6,1	126,3	7,5	118,8	9,4	109,4	13,2	96,2	23,0	73,2	25,6	47,6	16,9	30,7
Propionsäure . .	152,0	5,7	146,3	7,1	139,2	9,0	130,2	12,7	117,5	22,5	95,0	26,2	68,8	17,7	51,1
Buttersäure . .	174,5	6,1	168,4	7,6	160,8	9,7	151,1	13,7	137,4	25,2	112,2	29,9	82,3	20,9	61,4
Valeriansäure . .	187,7	6,3	181,4	7,7	173,7	10,1	163,6	14,8	148,8	26,1	122,7	31,7	91,1	22,2	68,9
Mittel von Δ . .		6,1 ± 0,3		7,5 ± 0,3		9,6 ± 0,5		13,5 ± 1,0		23,7 ± 2,3		27,2 ± 4,6		18,3 ± 4,1	

Vergleicht man bei den fünf Säuren die Differenzen Δ zwischen zwei entsprechenden Temperaturen, so zeigen die Zahlen bei niedrigen Spannungen bis zu 560mm durchaus keine Uebereinstimmung, es werden dieselben vielmehr um so gröfser, je weiter man von der Ameisensäure an in der Reihe emporsteigt, je schwerer flüchtig also die Substanz wird. Das stetige Zunehmen der Differenzen tritt um so bestimmter hervor, je niedriger die Spannungen sind, welchen die entsprechenden Temperaturen angehören. Von der Gegend der Siedepunkte bei 760mm an werden bei zunehmendem Druck die Differenzen übereinstimmender, und es scheint hier das Dalton'sche Gesetz sich zu bewähren, da man die Abweichungen ± 0,3° bis ± 0,5° als Versuchsfehler ansehen darf. Aus diesem Parallelismus der Spannkraftscurven der fünf Säuren in ihren höherem Druck entsprechenden Theilen läfst sich schliefsen, dafs das Gesetz auch in Bezug auf die über 1160mm liegenden Spannkräfte seine Gültigkeit bewahren werde. — Da also für die nämliche Druckänderung die Siedepunkte verschiedener homologer Substanzen innerhalb gewisser Spannungen sich um eine gleiche Anzahl Grade verschieben, so ist damit die Frage eigentlich schon entschieden, ob die bei homologen Substanzen für das Increment CH_2 an-

Dampfspannung homologer Verbindungen.

nähernd übereinstimmenden Differenzen der Siedepunkte bei 760mm auch bei anderen Temperaturen gleichen Druckes hervortreten. Nachstehende Tabelle, welche die auf das Luftthermometer bezogenen Siedepunkte bei verschiedenem Druck in runden Zahlen sowie die Differenzen für GH_2 enthält, gestattet eine nähere Beurtheilung der Grenzen, zwischen welchen die Regelmäfsigkeiten noch erscheinen.

	Siedepunkte für den Druck von :															
	1160	Δ GH_2	960	Δ GH_2	760	Δ GH_2	560	Δ GH_2	360	Δ GH_2	160	Δ GH_2	60	Δ GH_2	30	Δ GH_2
	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°	°
Ameisensäure	—		—		100		90		77		56		33		19	
		—		—		19		19		19		17		15		12
Essigsäure .	132		126		119		109		96		78		48		31	
		20		20		20		21		21		22		21		20
Propionsäure	152		146		139		130		117		95		69		51	
		23		22		22		21		20		17		13		10
Buttersäure .	175		168		161		151		137		112		82		61	
		13		13		13		13		12		11		9		8
Valeriansäure	188		181		174		164		149		123		91		69	

Nach den beiden aufgeführten Tabellen wird man also auch bei homologen Reihen nie Hoffnung haben, aus den beobachteten Spannungen eines einzelnen Gliedes die ganzen Spannkraftscurven der übrigen berechnen zu können. Dagegen lassen sich wenigstens von der Spannung 560mm an die Spannungen der Säuren gegenseitig ableiten, und ohne Zweifel wird diefs auch bei den Gliedern anderer homologer Reihen sich erreichen lassen.

Gelegentlich Seiner Untersuchungen fand Landolt für die Veränderungen, welche die Siedepunkte erleiden, wenn der Luftdruck von 760mm um 1mm abweicht, die Werthe :

Ameisensäure	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Valeriansäure	Mittel
0,046°	0,044°	0,043°	0,041°	0,044°	0,043°

und reducirte mit Hülfe derselben die Siedepunktsbestimmungen der Säuren, welche bei verschiedenem Barometer-

stand von verschiedenen Forschern ausgeführt worden sind, auf den Normaldruck 760^{mm}, indem Er, was bei Abweichungen bis zu 10^{mm} zulässig ist, die Aenderung der Temperatur derjenigen des Druckes proportional setzte.

Löslichkeit isomorpher Salze.

C. v. Hauer's (1) an die früheren (2) sich anschliefsenden Ergebnisse für die Löslichkeit einzelner isomorpher Salze und die gleichzeitige Löslichkeit je zweier derselben sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Die aus mehreren Versuchen abgeleiteten Mittelzahlen bezeichnen die Mengen der wasserfreien Salze, welche in 100 Th. der bei der Temperatur t° gesättigten Lösung enthalten sind.

	t°	$FeO.SO_3$	$CuO.SO_3$	$CoO.SO_3$	$MgO.SO_3$ *)	$NiO.SO_3$	$ZnO.SO_3$	$MnO.SO_3$
7	11—14°	17,02	16,23	23,88	26,33	28,84	34,46	37,50

	t°	$(CuO.FeO).SO_3$	$(CuO.CoO).SO_3$	$(CuO.MgO).SO_3$	$(CuO.NiO).SO_3$	$(CuO.ZnO).SO_3$	$(CuO.MnO).SO_3$
7	„	17,43	22,77	28,58	31,03	32,70	37,09

	t°	$KO.SO_3$ **)	$KO.CrO_3$	$KO.CrO_3$, $KO.SO_3$
8	10—12°	9,17	37,14	
8	„			37,14

	t°	H_4NCl	KCl	NaCl †)	H_4NCl, KCl	KCl, NaCl	H_4NCl, NaCl
9	13—16°	26,16	25,31	26,47			
9	„				30,61	30,18	31,13

*) Nach der Bestimmung von Gay-Lussac für die Löslichkeit bei 12°. — **) Nach den Angaben von Gay-Lussac berechnet. — †) Die bekannte Löslichkeit des Chlornatriums.

Aus den sämmtlichen bisher durchgeführten, neun Salzgruppen umfassenden Versuchen zieht Hauer folgende allgemeine Resultate : 1) Wenn das schwerer lösliche von je zwei Salzen sich in der gesättigten Lösung des leichter

(1) J. pr. Chem. CIII, 114; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 549; Bull. soc. chim. [2] X, 9. — (2) Jahresber. f. 1866, 58.

Löslichkeit isomorpher Salze.

löslichen in halbwegs beträchtlicher Menge auflöst, so sind sie sicher nicht isomorph. 2) Da von zwei isomorphen Salzen das schwerer lösliche durch das leichter lösliche um so vollständiger verdrängt wird, je gröfser der Unterschied ihrer Löslichkeit ist, so erwärme man Behufs Reinigung gemischter Salzlösungen letztere unter Zusatz des leichter löslichen Salzes, worauf beim Erkalten eine fast vollständige Ausfällung des schwerer löslichen statthat. 3) Da gesättigte Salzlösungen auf isomorphe schwerer lösliche Salze oft gar nicht einwirken, so lassen sich Salzlösungen herstellen, welche aus einem trockenen Salzgemenge bestimmte Salze aufnehmen, während sie andere ungelöst zurücklassen.

Wechselzersetzung beim Mischen von Salzlösungen, sowie Dichtigkeits- und Brechungsverhältnisse.

K. Hofmann (1) giebt in einer ausführlichen Abhandlung nach einleitenden Bemerkungen über Wirkung der Molecularkräfte, chemische Verwandtschaft und damit zusammenhängende Erscheinungen, zunächst eine Besprechung der bis jetzt vorliegenden Versuche von Than (2), Gladstone (3) u. A. zur Erforschung der gegenseitigen Zersetzung von Salzen in Lösungen und hebt deren Unsicherheit hervor. Sodann entwickelt Derselbe eine allgemeine Methode physikalischer Beobachtung zur Beantwortung der Frage nach der näheren Verbindungsweise der Stoffe in flüssigen Gemischen solcher Substanzen, welche unter Umständen zerlegend auf einander einwirken. Es führt solche nur unter der Voraussetzung zum Ziel, dafs das Mafs einer Eigenschaft der Mischung nicht nur von dem relativen Mengenverhältnifs und der Art ihrer *letzten* Bestandtheile, sondern wesentlich noch von der *Gruppirungsweise* dieser zu näheren Verbindungen abhänge. Ferner bestimmte Hofmann einerseits die Dichtigkeiten und andererseits die Brechungsindices verschieden concentrirter Lösungen

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 575. — (2) Jahresber. f. 1865, 693. — (3) Jahresber. f. 1862, 13.

Wechselzersetzung beim Mischen von Salzlösungen, sowie Dichtigkeits- und Brechungsverhältnisse.

von Chlornatrium, von Kaliumsulfat, von Chlorkalium und von Natriumsulfat, sowie äquivalente Mengen von Chlorkalium und Natriumsulfat enthaltender Mischungen der beiden letzteren, um in diesen nach der entwickelten Methode die Wechselzersetzung zu ermitteln. Wenn nicht etwa die möglichen Unterschiede, welche sowohl die Dichtigkeit als die Brechungsverhältnisse der Mischung bei den verschiedenen zulässigen Gruppirungen ihrer letzten Bestandtheile darbieten können, innerhalb der Grenzen der möglichen Versuchsfehler fallen, so beweisen die erhaltenen Ergebnisse, dafs die obige Voraussetzung, auf welcher die Methode beruht, nicht zutrifft, dafs z. B. eine, in gleichem Quantum Lösung enthaltene, bestimmte Gewichtsmenge der Atomgruppe SO_4 in Hinsicht der Dichte denselben Einflufs ausübt, wenn sie in einem Falle an eine bestimmte Anzahl K-, oder im anderen an die gleiche Anzahl Na-Atome gebunden ist.

Dichtigkeiten einiger wässerigen Salzlösungen bei verschiedener Concentration.

Hofmann hat aus den angestellten Dichtigkeitsbeobachtungen auch Schlüsse gezogen über die Dichtigkeitsänderungen, welche beim Vermischen der KCl- und $NaSO_4$-Lösung, *unabhängig* von der etwa stattfindenden chemischen Umlagerung eingetreten sind. In der nachfolgenden Tabelle sind für drei verschiedene Concentrationsgrade der durch Vermengen äquivalenter Lösungen von KCl und $NaSO_4$ hergestellten Mischung die entsprechenden aus den ausgeführten Messungen berechneten Dichten angeführt, daneben die diesen Mengungsverhältnissen entsprechenden hypothetischen Grenzdichten, von welchen die ersteren gelten, wenn sich die beiden Salze unverändert mischten, die letzteren dagegen, wenn sie sich völlig umsetzten.

Gesammt-salzgehalt in 100 Gew.-Th. Mischung	Wirkliche Dichte	Hopothetische Dichte für $KCl + NaSO_4$	Hopothetische Dichte für $NaCl + KSO_4$	I. — II.	I. — III.	I. — (II. = III.)
2,490	1,01929	1,01926	1,01933	+ 0,00003	— 0,00004	± 0,00000
4,980	1,03885	1,03868	1,03883	+ 0,00017	+ 0,00002	∓ 0,00010
7,469	1,05864	1,05822	1,05843	+ 0,00042	+ 0,00021	+ 0,00032

Diese Dichten bei 15° beziehen sich auf Wasser von derselben Temperatur. Bei mehreren Lösungen der einzelnen Salze wurden die mit grofser Sorgfalt ausgeführten Bestimmungen wiederholt und dabei keine gröfseren Unterschiede in den Dichtigkeitswerthen gefunden, als 8 in der 5ten Decimalstelle.

Die Verdichtung wächst also mit zunehmender Concentration. Dieselbe ist lediglich der Anziehung zuzuschreiben, welche die blofs gemengten Theilchen jener Salzverbindungen gegenseitig ausüben, die nach vollzogener Vermengung die Mischung zusammensetzen, sowie der durch diese Einwirkung bedingten Aenderung, welche die Anziehungsverhältnisse der Theilchen jedes einzelnen Salzes gegen einander und gegen jene des Wassers erleiden.

Brechungsverhältnisse einiger wässerigen Salzlösungen bei verschiedener Concentration.

Auch die Brechungsverhältnisse der Mischung, welche durch Vermengen äquivalenter Lösungen von KCl und $NaSO_4$ hergestellt wurde, zeigen sich, unabhängig von der nach der Mengung allenfalls eingetretenen chemischen Umlagerung, etwas verändert und die Brechungsquotienten in Wirklichkeit durchschnittlich etwas Weniges gröfser, als der hypothetische Werth, welcher sich aus jenen der Lösungen der beiden vermischten Salze oder ihrer totalen Umsetzungsproducte berechnen läfst.

Diffusion von Lösungen.

Méhay (1) hat die Diffusionsanalyse angewandt, um über die Zersetzung von Salzen durch Säuren in Lösungen Aufschlufs zu erhalten. Das kreisförmige Endosmometer hatte 14cm Durchmesser und war durch ein Pergamentpapierblatt geschlossen, welches für alle, bei 10° ausgeführten Versuche dasselbe blieb. In nachstehender Tabelle sind die Mengen der verschiedenen Substanzen in „Aequi-

(1) Compt. rend. LXVII, 403.

Diffusion von Lösungen.

valentgraden“ angegeben : so wurde z. B. bei dem letzten Versuch in das Endosmometer 1/2 Liter Flüssigkeit mit einem Schwefelsäuregehalt von 200 Alkalimetergraden, welche 10gr Monohydrat entsprechen, eingebracht, und ferner eine äquivalente Menge Magnesiumchlorid, welche daher ebenfalls durch 200 Aeq.-Grade bezeichnet ist; desgleichen sind die in das äufsere, 1 Liter destillirtes Wasser enthaltende Gefäfs während 1 Stunde übergegangenen Substanzen in Aeq.-Graden angegeben, nachdem die freie Säure durch Titriren mit Alkali, die Schwefelsäure als Baryumsulfat, das Chlor als Silberchlorid, das Magnesium als Sulfat bestimmt worden war.

Zusammensetzung der angewandten Flüssigkeiten		Zusammensetzung der durch Exosmose erhaltenen Flüssigkeiten			
Magnesiumsulfat	Chlorwasserstoff	Freie Säure	Schwefelsäure	Chlor	Magnesium
200	100	11,55	5,55	8,55	2,55
200	200	24,15	7,40	19,20	2,45
200	300	37,50	8,45	31,40	2,35
200	400	51,40	9,20	44,30	2,20
200	500	65,65	9,75	58,00	2,10
200	600	80,00	10,20	71,80	2,00
Magnesiumchlorid	Schwefelsäure				
200	200	25,00	7,50	19,15	2,60

Eine Vergleichung des zweiten mit dem letzten Versuch ergiebt für beide Fälle dieselbe Beschaffenheit der Lösung (1). Aus den sechs ersten Versuchen ersieht man, dafs die Menge der diffundirten Schwefelsäure sich merklich mit der Menge der angewandten Chlorwasserstoffsäure vermehrt. Man darf also nach Berthollet schliefsen, dafs sich in der Flüssigkeit ein von der Menge der vorhandenen Säuren und Basen abhängiger Gleichgewichtszustand herstellt. Doch scheinen diese Verhältnisse nur dann ein-

(1) Vgl. hinsichtlich entsprechender Resultate bei Lösungen zweier Salze Graham, Jahresber. f. 1861, 67.

zutreten, wenn die beiden Säuren in ihrer Energie wenig verschieden sind. Indem nämlich ein entsprechender Versuch mit einer Mischung von Natriumsulfat und Borsäure angestellt wurde, fanden sich in der durch Exosmose entstehenden Flüssigkeit äquivalente Mengen von Natrium und Schwefelsäure. Dasselbe hatte statt bei Anwendung von Essigsäure und Natriumsulfat oder auch Magnesiumsulfat. Zum Mindesten sind etwa gebildete Mengen von Borat oder Acetat so gering, dafs sie sich der Nachweisung entziehen.

Diffusion und Endosmose.

Dubrunfaut (1) spricht in 16 Sätzen Seine Ansichten über Diffusion und Endosmose aus, nachdem Er eine grofse Zahl von Untersuchungen über diesen Gegenstand bis zum Jahre 1855 namhaft gemacht hat.

Uebersättigte Lösungen.

H. Baumhauer (2) stellte Versuche über das Verhalten übersättigter Lösungen an, welche theils Wiederholungen derjenigen von Violette (3), Jeannel (4), Gernez (5) und Lecoq de Boisbaudran (6), theils von Ihm zuerst angestellt sind. Eine heifs concentrirte Lösung von *essigs. Natron* ist erst von 55° an abwärts im Stande, Krystalle auszuscheiden. Hat die Krystallisation bei 55° begonnen, so steigt die Temperatur um ein paar Grade, worauf die Masse unter Fortschreiten der Krystallisation verhältnifsmäfsig langsam erkaltet. Uebersättigte Lösungen von essigs. Natron erhalten sich beim Eintauchen eines Papierstreifens, bei der Berührung mit trockenen Glas- oder Holzstäbchen, mit Eisen- oder Messingdraht (7); entwässertes essigs. Natron ist ebenfalls ohne Wirkung (8). Eine solche Lösung hielt sich beim senkrechten Zutritt der

(1) Compt. rend. LXVI, 354; Instit. 1868, 74. — (2) J. pr. Chem. CIV, 449; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 312. — (3) Jahresber. f. 1865, 74. — (4) Daselbst 77, 79. — (5) Daselbst 74, 76, 78. — (6) Jahresber. f. 1867, 152; f. 1866, 69. — (7) Vgl. die widersprechenden Angaben von Jeannel, Jahresber. f. 1866, 303 und von Reischauer, Jahresber. f. 1860, 51. — (8) Vgl. an letzterem Ort.

Uebersättigte Lösungen.

Luft über einen Monat; die feste Salzmasse, welche sich durch Erstarren bei 13° bildete, war sehr trocken. Wiederholte Versuche ergaben, daſs die Erschütterung beim Zerspringen von Glasthränen in übersättigten Lösungen von *unterschwefligs. Natron* keine Krystallisation hervorruft. Mehreremal erstarrten solche Lösungen in überdeckten oder zugebundenen Kolben bei etwa 0° zu einer krystallinischen, eisartigen Masse, die beim Aufwerfen eines normalen Krystalls vom Berührungspunkte aus weiſs und undurchsichtig wurde unter geringer Wärmeentbindung. Doch kann man sich mit Leichtigkeit solche Lösungen darstellen, welche noch unterhalb —10° vollkommen flüssig bleiben. Eine in ein weites Glasrohr eingeschmolzene übersättigte Lösung von *schwefels. Magnesia* krystallisirte erst bei —25°. Uebersättigte *Glaubersalzlösungen* erstarren nicht durch Berührung mit einem sorgfältig mit heiſsem und darauf mit kaltem Wasser gewaschenen und dann getrockneten Glasstabe, scheiden aber fast immer Krystalle eines anderen Hydrats (vielleicht $NaO.SO_3 + 7HO$) aus; so schied eine solche eingeschmolzene Lösung bei 3° etwa 1/8 ihres Volums, bei — 3 bis — 4° schon beinahe die Hälfte kleine, allmälig wachsende, von fein gestreiften Flächen begrenzte Krystalle aus. Eine übersättigte Glaubersalzlösung erstarrt vollständig zu Krystallen von $NaO.SO_3 + 10HO$ bei —7° bis — 8°. Der hindurchgeleitete electrische Strom rief an beiden Polen Gasentwickelung, jedoch keine Krystallisation hervor. An verschiedenen Orten gesammelter Staub zeigte unter 80 bis 700facher Vergröſserung mehrere durchscheinende salzähnliche Körper und brachte übersättigte Glaubersalzlösungen stets zum Krystallisiren. Im wässerigen Auszug lieſs sich Schwefelsäure und Natron nachweisen. Sorgfältig kalt ausgewaschener, über Schwefelsäure getrockneter Staub hatte keine Wirkung. Eine übersättigte Glaubersalzlösung wurde auch durch bei sorgfältigem Luftabschluſs verwittertes Glaubersalz zum Krystallisiren gebracht, was deshalb ein wichtiger Versuch ist, weil das schwefels. Natron nur

in verwittertem Zustande in dem atmosphärischen Staube enthalten sein kann. Krystalle von ganz reinem Bittersalz brachten die übersättigten Lösungen des isomorphen Zinkvitriols zum Krystallisiren (1). Schliefslich bekennt sich Baumhauer zu dem Satze, dafs oberhalb des Erstarrungspunktes durch Kälte und abgesehen von einer Verdunstung eine übersättigte Salzlösung in der ursprünglichen und normalen Krystallform des gelösten Salzes nur erstarre durch Berührung mit einem Theilchen des krystallisirten (beim Glaubersalze auch des verwitterten) gleichnamigen oder eines isomorphen Salzes.

Uebersättigte Salzlösungen.

Ch. Tomlinson (2) ist der Meinung, dafs Körper – wie chemisch nicht reine (3) Glasstäbe und dergleichen, mit der Luft eingebrachter Staub sowie mit etwas schmierigen Fingern angefafste Theile der Innenwand des Glasgefäfses — durch deren Berührung übersättigte Lösungen erstarren, an Salz stärker adhäriren als an dem Lösungswasser oder als letzteres an dem Salz adhärirt. Eine Flüssigkeit wie Alkohol könne indirect Erstarren bewirken, indem sie sich mit einem Theil des Lösungswassers verbinde und dadurch Salz frei mache. Manche, mit destillirtem Wasser bereitete, ausgekochte und mit Sorgfalt in chemisch reine Gefäfse filtrirte, übersättigte Lösungen (wie diejenigen von Natrium-Sulfat, -Acetat, -Arseniat, -Succinat und -Borat, Kalium-Natriumtartrat, Kalialaun, Bittersalz und einigen anderen Salzen) können längere Zeit in Kältemischungen von 10° F. oder in solche bis zu 0° F. gestellt werden, ohne irgend Salz auszuscheiden. Andere (wie diejenigen von Natrium-Carbonat und -Phosphat, Bleiacetat und einiger anderer Salze) werden bei niedrigen Temperaturen plötzlich fest. Noch andere (wie diejenigen von Zinkacetat,

(1) Vgl. Lecoq de Boisbaudran, Jahresber. f. 1866, 69. — (2) Chem. News XVIII, 2; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 403; Phil. Mag. [4] XXXVI, 222. — (3) Vgl. diesen Bericht S. 44.

Uebersättigte Salzlösungen.

Kupfersulfat, Baryumchlorid, Citronensäure und von einigen anderen Körpern) setzen den Ueberschufs an Salz bei niedrigen Temperaturen oder in Berührung mit einem die Ausscheidung bewirkenden Körper ab und lassen eine gesättigte Mutterlauge. — Drei oder vier Salze (wie Natriumsulfat, Zinksulfat, Ammoniumphosphat) bilden übersättigte Lösungen, welche beim Abkühlen ein Salz von einer anderen Modification oder einem geringeren Wassergehalt absetzen, indem sich zunächst wasserfreies Salz ausscheidet, durch dessen Wiederauflösen unten eine dichte wasserärmere Schicht entsteht, in der sich das modificirte Salz bildet. Strontiumnitrat setzt zwar auch beim Abkühlen auf 62° wasserfreies Salz ab, da dieses aber von der Lösung nicht aufgenommen wird, so bildet sich auch keine andere Salzmodification.

Tomlinson hat ferner durch die Ausscheidung von Kalium-Nitrat und -Bichromat und anderer wasserfreier Salze aus ihren gesättigten Lösungen bei beginnender Abkühlung sich überzeugt, dafs wasserfreie Salze keine übersättigten Lösungen bilden (1). — Tomlinson (2) hält es für wahrscheinlich, dafs chemisch reine Krystalle durch ihre Berührung mit einer übersättigten Lösung desselben Salzes keine Krystallisation veranlassen und hat betreffende Versuche mit Magnesiumsulfat ausgeführt.

Eigenschaften chemisch reiner Oberflächen.

Im Anschlufs hieran hat Tomlinson (3), veranlafst durch die Frage nach dem Begriff der chemischen Reinheit, eine Abhandlung veröffentlicht über einige Eigenschaften einer chemisch reinen Oberfläche, worunter Er eine solche versteht, auf der sich kein Häutchen oder Ueberzug einer ihrer Zusammensetzung fremden Substanz befindet. Da Oxydation, organische Materie, schwimmende Stäubchen gewöhnlich die Häutchen bilden, so kann man

(1) Vgl. Jeannel, Jahresber. f. 1865, 79. — (2) Chem. News XVIII, 110. — (3) Phil. Mag. [4] XXXVI, 241.

wohl sagen, dafs jede während einiger Zeit der Luft ausgesetzte Substanz unrein ist. Ein gutes Kennzeichen chemischer Reinheit der Oberfläche des Wassers bietet der Campher. Wenn kleine, mit der Messerspitze von einer frischen Schnittfläche abgeschabte Stückchen auf Wasser fallen, so rotiren sie mit erstaunlicher Geschwindigkeit, wenn das Wasser chemisch rein ist; wenn nicht, so bleiben die Stückchen vollkommen unbeweglich auf der Oberfläche liegen. Die Bewegung des Camphers auf reinem Wasser hört auf, wenn man dasselbe mit dem Finger oder einem anderen chemisch unreinen Körper berührt. Es ist sehr wahrscheinlich, dafs alle gesunden thierischen und pflanzlichen Ausscheidungen chemisch rein sind, wie auch die dieselben absondernden Oberflächen. Campher drehte sich auf zwei oder drei solcher vollkommen frischen Flüssigkeiten, aber diese ändern sich fast unmittelbar, wenn man sie der Luft aussetzt und die Campherstückchen werden inactiv. Es giebt verschiedene Wege, um chemisch reine Oberflächen in Flaschen oder anderen Apparaten zu erzeugen. Waschen mit starker Schwefelsäure oder mit einer starken Lösung von Aetzkali oder mit Weingeist und nachheriges Ausspülen mit Wasser ist im Allgemeinen hinreichend. In ein so hergerichtetes Reagensglas geschüttetes Sodawasser sondert an den Wandungen keine Gasblasen ab.

Eigenschaften chemisch reiner Oberflächen.

Lecoq de Boisbaudran (1) hat in weiterer Ausführung Seiner (2) Versuche über die Krystalltypen, welche übersättigte einfache oder gemischte Lösungen von Sulfaten der Zusammensetzung $RO . SO_3$ liefern können, die Krystalle mit 6 HO näher untersucht. Von diesen kennt man zwei Arten : 1) das quadratische Nickelsulfat, und 2) das schief-prismatische Kobaltsulfat und Magnesiumsulfat.

Krystalltypen aus übersättigten Lösungen.

(1) Compt. rend. LXVI, 497; Bull. soc. chim. [2] IX, 191. — (2) Jahresber. f. 1867, 152.

Krystalltypen aus übersättigten Lösungen.

Lecoq de Boisbaudran hat bei gewöhnlicher Temperatur aufser diesen drei Salzen folgende dargestellt, welche sich auf die von ersteren vertretenen beiden Krystalltypen beziehen :

Kupfersulfat mit 6 Aeq. Wasser, quadratisch
Zinksulfat „ „ „ „ „
Magnesiumsulfat mit 6 Aeq. Wasser „
Nickelsulfat „ „ „ „ klinorhombisch
Eisensulfat „ „ „ „ „

Aufserdem die gemischten Sulfate :

Kupfersulfat 1, Zinksulfat 1	mit 6 Aeq. Wasser,	quadratisch
Kupfersulfat 1, Nickelsulfat 2	„ „ „ „	quadratisch und klinorhombisch
Eisensulfat 2, Nickelsulfat 3	„ „ „ „	klinorhombisch.

Aufser den Sulfaten mit 7 Aeq. Wasser, welche ortho- oder klinorhombisch sind, besteht also noch ein zweiter Fall von Isodimorphismus, denn die Sulfate von Nickel, Zink und Magnesium krystallisiren in zwei unvereinbaren, wechselsweise sich unter Umwandlung zerstörenden Formen mit 6 Aeq. Wasser. Lecoq de Boisbaudran bespricht noch die Entstehung und Haltbarkeit der einzelnen Krystalle, ihre Verwandlung in einander und in solche mit 7 Aeq. Wasser.

Absorption von Gasen durch Kohle.

R. Angus Shmith (1) hat frühere (2) Beobachtungen über die Absorption von Gasen durch Kohle fortgesetzt und gefunden, dafs die Volume der absorbirten Gase vielfache nach ganzen Zahlen von demjenigen des absorbirten Wasserstoffs seien, wie folgende Zahlen zeigen:

Wasserstoff	Sauerstoff	Kohlenoxyd	Kohlensäure	Sumpfgas	Salpetrige Säure	Schweflige Säure	Luft	Stickstoff
1	7,99	6,03	22,05	10,01	12,90	36,95	40,063	4,27 *)

*) Wahrscheinlich ist diese Zahl zu niedrig, da immer etwas Stickstoff in der erhitzten Kohle bleibt.

(1) Chem. News XVIII, 121. — (2) Jahresber. f. 1863, 89.

Dieselben sind Durchschnittswerthe von vielen, in einzelnen Fällen beträchtlich von einander abweichenden Beobachtungswerthen.

Absorption von Dämpfen durch Kohle.

John Hunter (1) hat Seine früher (2) beschriebenen Versuche über das Absorptionsvermögen von Cocosnufskohle für Dämpfe fortgesetzt und dieselben auch auf die Dämpfe von Mischungen solcher Flüssigkeiten ausgedehnt, für welche die Dampfabsorption schon bekannt war. Nachstehende Tabelle giebt die Mittelwerthe der unter sich nahestehenden Temperatur- und Druckverhältnissen erhaltenen Versuchsergebnisse. Es bezeichnet Z die Zahl der angestellten Versuche; V die mittlere Zahl der Dampfvolume, welche von einem Volum Cocosnufskohle bei den während der Versuche stattfindenden Temperaturen und Drucken absorbirt wurden; T das Mittel der Temperaturen zu Anfang der Versuche, T' dasjenige der nach Beendigung der Absorption beobachteten Temperaturen; P das Mittel der Drucke zu Anfang der Versuche, P' dasjenige der nach Beendigung der Absorption beobachteten Drucke.

	Z	V	T	T'	P	P'
Aethylamin	3	56,7	186,3°	184,4°	611,8	590,8
"	3	91,7	147,9	146,8	674,2	660,9
"	4	124,5	100,0	100,0	704,6	688,3
Triäthylamin	3	34,5	182,4	182,7	581,2	574,9
Aethyljodid	5	36,2	100,0	100,0	697,7	691,8
Methylacetat	5	95,9	100,0	100,0	685,2	661,0
Oxaläther	3	56,2	194,5	195,5	580,8	576,4
Salicylwasserstoff	3	38,3	197,0	197,5	588,7	585,4
Salicylige Säure	3	42,9	230,1	229,9	590,7	570,5
Amyljodid	4	12,2	161,4	162,3	678,2	676,5
Naphtalin	3	80,2	230,2	230,7	595,6	572,3
Campher	3	25,3	226,1	226,4	621,6	614,9
Nitrobenzol	3	45,6	225,3	225,6	585,3	563,0
Kohlenstoffbisulfid	3	81,7	191,7	191,3	590,3	564,4
Alkohol	3	72,9	191,5	191,1	579,1	544,9
Aceton	3	52,4	190,0	190,9	562,0	550,2

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 186. — (2) Jahresber. f. 1865, 45; f. 1867, 87.

	Z	V	T	T'	P	P'
Methylalkohol	3	47,3	191,5°	192,3°	615,3	587,7
Alkohol	5	87,0	156,2	157,5	711,2	699,7
10 CC. Alkohol + 4 CC. Wasser . .	5	182,2	100,0	100,0	695,3	655,9
10 CC. Alkohol + 10 CC. Wasser . .	4	187,2	100,0	100,0	723,2	685,2
„ „ „ „ „ „ „ . .	4	58,1	158,2	158,9	702,1	691,9
10 CC. Alkohol + 20 CC. Wasser . .	11	246,1	100,0	100,0	720,6	675,5
„ „ „ „ „ „ „ . .	6	47,8	158,5	159,1	704,8	694,9
10 CC. Alkohol + 30 CC. Wasser . .	11	255,4	100,0	100,0	700,4	672,4
„ „ „ „ „ „ „ . .	4	37,6	159,4	160,2	706,9	700,9
Methylalkohol	5	149,5	100,0	100,0	709,9	693,4
10 CC. Methylalkohol + 10 CC. Wasser .	6	226,1	100,0	100,0	695,0	680,3
„ „ „ „ „ „ „ .	3	53,6	159,8	160,4	718,8	709,0
10 CC. Methylalkohol + 20 CC. Wasser .	3	261,3	100,0	100,0	708,9	688,2
„ „ „ „ „ „ „ .	3	48,4	160,2	162,0	719,6	708,7
10 CC. Alkohol + 10 CC. Aceton . .	4	73,9	159,5	160,8	703,4	683,3
10 CC. Alkohol + 30 CC. Aceton . .	4	72,4	160,5	162,2	704,8	689,0
10 CC. Kohlenstoffperchlorid + 10 CC. Alkohol	3	73,5	160,1	161,4	699,2	687,1
30 CC. Kohlenstoffperchlorid + 10 CC. Alkohol	3	43,4	159,8	160,7	714,0	708,0
10 CC. Kohlenstoffbisulfid + 20 CC. Alkohol	3	88,5	160,3	162,8	697,9	679,0

Das Aethyljodid scheint bei Temperaturen über 100° sich bei Einführung der Kohle zu zersetzen, indem es sehr widersprechende Resultate gab.

Einige Versuche, bei denen unter Abschlufs von Luft erhitzte und dann rasch unter Quecksilber abgelöschte Kohle in die Barometerleere eingeführt wurde, lieferten das Ergebnifs, dafs Kohle durchschnittlich das 0,015 fache ihres Volums von bei 0° und 760mm Druck gemessenem Gas in ihren Poren enthält. Nach vier Versuchen gab Kohle, welche 170,1 Volume Ammoniak (auf 0° und 760mm berechnet) absorbirt hatte, davon 13,1 Volume an die Barometerleere ab. — Erhitztes Meteoreisen liefs beim Einbringen in Ammoniakgas keine Absorption bemerklich werden.

Wärmeausdehnung fester Körper

H. Fizeau (1) hat eine grofse Anzahl neuer (2) Körper hinsichtlich ihrer Wärmeausdehnung in den mannigfaltigen Richtungen untersucht, um ein anscheinend allgemeines

(1) Compt. rend. LXVI, 1005, 1072; Pogg. Ann. CXXXV, 372; Phil. Mag. [4] XXXVI, 31. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1865, 20; f. 1866, 25; f. 1867, 43.

Wärmeausdehnung fester Körper.

Gesetz der dabei auftretenden Erscheinungen festzustellen. Zuvörderst zeigen alle Beobachtungen übereinstimmend, dafs die Erscheinung der Volumsänderung eines Körpers durch die Wärme, sei sie eine Ausdehnung oder eine Zusammenziehung, immer in continuirlicher Weise und mit ganz ähnlicher Regelmäfsigkeit wie die Temperaturveränderungen geschieht, so dafs dieselben Volume immer constant und identisch denselben Temperaturen entsprechen. Zur Stütze dieser Unveränderlichkeit der Ausdehnungscoëfficienten kann Fizeau im Besonderen zwei mit grofser Sorgfalt in dem Zwischenraum eines Jahres an einem und demselben Quarzkrystall angestellte Beobachtungen anführen. Der Krystall lag dabei auf demselhen Platindreifufs, der in der Zwischenzeit mehrere hundert Temperaturwechsel von 7° bis 80° C. erlitten hatte. Die beiden Coëfficienten entsprechen der Richtung der Krystallaxe und sind $\alpha = 0{,}0000078118$ und $\alpha = 0{,}0000078117$. Nach den Untersuchungen von Fizeau läfst sich auch die Wärmeausdehnung der Krystalle auf entsprechende theoretische Ansichten zurückführen, wie die Fortpflanzung der Wärme und die Fortpflanzung des Lichtes in Krystallen (1); und diese theoretischen Ansichten sind genau von gleicher Natur mit denen, welche die Mathematiker beim Studium der ellipsoïdischen Flächen benutzen. Wie verwickelt die Krystallform auch sei, wie mannigfach die in verschiedenen Richtungen des Krystalls beobachteten Ausdehnungen auch sein mögen, hier selbst Zusammenziehungen, dort Ausdehnungen; so giebt es doch in Wahrheit nur drei primitive, von einander unabhängige Ausdehnungen, welche sich in drei festen, unter sich rechtwinkeligen Richtungen

(1) Nach Untersuchungen von Pape (vgl. diesen Bericht S. 60) wäre hierher auch das Fortschreiten der Verwitterung wasserhaltiger Krystalle zu rechnen, welches Derselbe auf drei auf einander rechtwinkelige, das Verwitterungsellipsoïd bezeichnende Axen, auf die s. g. chemischen Axen bezieht. *A. N.*

Wärmeausdehnung fester Körper.

äufsern, das sind die drei Ausdehnungsaxen. In jeder anderen Richtung beobachtet man nur die gleichzeitigen Wirkungen dieser drei primitiven Ausdehnungen, welche sich immer individuell äufsern, nach ihren Intensitäten und ihren eigenen Richtungen in constanter Weise für die Längeneinheit. Da alle elementaren Theile des Krystalls unter sich identisch sind, so werden diese Axen nicht durch drei Linien von bestimmter Lage im Innern des Krystalls dargestellt, sondern in Wirklichkeit durch drei rechtwinkelige Systeme von Parallellinien, betrachtet in jedem der inneren Punkte. Um eine Vorstellung von den drei Hauptausdehnungen zu bekommen, denke man sich eine isolirte Kugel in der Materie des Krystalls bei einer gewissen Temperatur. Beim Erhitzen wird sich diese nach ihren verschiedenen Radien ungleich ausdehnen und im allgemeinsten Fall eine ellipsoïdische Gestalt annehmen. Es wird aber immer drei unter sich rechtwinkelige Durchmesser geben, an deren Enden die Verschiebung eines auf der Kugelfläche gelegenen Punktes nach einer radialen Richtung geschieht, d. h. nach der Verlängerung des Radius selbst, ohne seitliche Verschiebung. Diese Richtungen bezeichnen die drei Ausdehnungsaxen. Bezeichnet man nun mit D den Ausdehnungscoëfficienten für irgend eine Richtung, welche mit den drei Ausdehnungsaxen die gegebenen Winkel δ, δ', δ'' macht, und nennt α, α', α'' die den drei Axen entsprechenden Ausdehnungscoëfficienten, so hat man folgende Beziehung :

$$D = \alpha \cos^2 \delta + \alpha' \cos^2 \delta' + \alpha'' \cos^2 \delta'', \quad (1)$$

und zugleich die fernere, welche ausdrückt, dafs die drei Winkel δ, δ', δ'' sich auf drei rechtwinkelige Axen beziehen :

$$\cos^2 \delta + \cos^2 \delta' + \cos^2 \delta'' = 1 \quad (2)$$

Im *kubischen System* ist $\alpha = \alpha' = \alpha''$, also nach Gleichung (1) $D = \alpha (\cos^2\delta + \cos^2\delta' + \cos^2\delta'')$ und hieraus nach Gleichung (2) $D = \alpha$. Hierfür folgende Beobach-

tungen, welche die lineare Ausdehnung α der Längeneinheit bei 40° für eine Temperaturerhöhung von 1° geben: Wärmeausdehnung fester Körper.

		α
Flufsspath	lothrecht auf einer octaëdrischen Spaltungsfläche	0,00001911 0,00001910
	lothrecht auf einer Würfelfläche (eines anderen Krystalls)	0,00001910
	lothrecht auf einer Fläche, die 5° geneigt gegen eine Würfelfläche (eines anderen Krystalls) geschnitten war	0,00001915
Bleiglanz	lothrecht auf einer cubischen Spaltungsfläche	0,00002014
	lothrecht auf einer künstlichen Octaëderfläche	0,00002014
Schwefelkies	lothrecht auf einer natürlichen Würfelfläche	0,00000907
	lothrecht auf einer künstlichen Fläche an einer Gruppe von Krystallen ohne gemeinsame Richtung	0,00000908
Rothkupfererz	lothrecht auf einer Fläche des Rhombendodekaëders	0,00000093
	lothrecht auf einer gegen diese rechtwinklige Fläche	0,00000093
	lothrecht auf einer künstlichen Fläche an einer Gruppe von Krystallen ohne gemeinsame Richtung	0,00000093

Das *gerade prismatische System mit quadratischer Basis* und das *hexagonale oder rhomboëdrische System* bilden rings um eine krystallographische Hauptaxe eine symmetrische Structur dar. Hieraus ist zu schliefsen, dafs eine der Ausdehnungsaxen mit der krystallographischen Hauptaxe zusammenfalle und den beiden anderen darauf senkrecht stehenden gleiche Coëfficienten entsprechen, also $\alpha' = \alpha''$ sei. Danach geht Gleichung (1) über in $D = \alpha \cos^2\delta + \alpha' (\cos^2\delta' + \cos^2\delta'')$; nach Gleichung (2) ist aber $\cos^2\delta' + \cos^2\delta'' = 1 - \cos^2\delta = \sin^2\delta$; man hat also $D = \alpha \cos^2\delta + \alpha' \sin^2\delta$ (3). Für irgend eine auf der ersten Axe lothrechte Richtung ist $\delta = 90°$, $\cos\delta = 0$, $\sin^2\delta = 1$; also $D = \alpha'$. Für jede Richtung, welche mit der Axe den Winkel 54°44' macht, hat man $\cos^2\delta = 1/3$ und $\sin^2\delta = 2/3$; also $D = \frac{\alpha + 2\alpha'}{3}$, d. h. D ist für diese Richtung das Drittel der cubischen Ausdehnung oder die mittlere lineare Ausdehnung und soll deshalb durch α^m bezeichnet werden.

Wärmeausdehnung fester Körper.

Um dieses theoretische Resultat mit der Erfahrung zu vergleichen, wurden α, α', α^{m} gemessen und dann $\alpha^{\text{IIn}} = \frac{\alpha + 2\alpha'}{3}$ berechnet:

	α	α'	α^{IIn}	α^{m}
Zirkon aus Sibirien (gerades Prisma mit quadratischer Basis)	0,0000443	0,0000233	0,0000303	0,0000304
Smaragd (Beryll) (hexagonal)	—0,00000106	0,00000137	0,00000056	0,00000057
Kalkspath (rhomboëdrisch)	0,00002621	—0,00000540	0,00000514	0,00000507
Quarz (rhomboëdrisch) . .	0,00000781	0,00001419	0,00001206	0,00001206
Wismuth (rhomboëdrisch) .	0,00001621	0,00001208	0,00001346	0,00001334 *)

*) Dieser Werth wurde mittels der Formel (3) berechnet aus einer Beobachtung, welche normal zu einer natürlichen Fläche des Rhomboëders, d. h. bei einem Winkel von 56°24′ mit der Hauptaxe, den Ausdehnungscoëfficienten 0,00001[illegible] ergeben hatte.

In dem *System des geraden rhombischen Prismas* müssen die drei Ausdehnungsaxen parallel liegen zu den drei krystallographischen Axen und ihre Werthe unter sich verschieden sein. Die Formel (1) gilt in ihrer ganzen Allgemeinheit. Setzt man $\delta = \delta' = \delta''$, so ist nach Gleichung (2) $\cos^2\delta = {}^1/_3$, $\delta = 54^0\,44'$; dann giebt die Gleichung (1) $D = \frac{\alpha + \alpha' + \alpha''}{3}$, d. h. D ist das Drittel der cubischen Ausdehnung oder die mittlere lineare Ausdehnung des Krystalls und soll deshalb durch α^{m} bezeichnet werden. Um dieses theoretische Resultat mit der Erfahrung zu vergleichen, wurden α, α', α'', α^{m} gemessen und $\alpha^{\text{IIn}} = \frac{\alpha + \alpha' + \alpha''}{3}$ berechnet. Als erste Axe wurde diejenige betrachtet, welche mit der Mittellinie des scharfen Winkels der optischen Axen zusammenfällt; als zweite diejenige, welche mit der Mittellinie des stumpfen Winkels der optischen Axen zusammenfällt; als dritte diejenige, welche auf der Ebene der beiden anderen Axen winkelrecht ist:

	a	a'	a''	$a^{\rm{lin}}$	$a^{\rm{m}}$
Arragonit*) (gerades rhombisches Prisma) . . .	0,00003460	0,00001719	0,00001016	0,00002065	0,00002031
Topas (gerades rhombisches Prisma) . . .	0,00000592	0,00000484	0,00000414	0,00000497	0,00000497

*) Dieser enthielt einige hemitropische Lamellen.

Wärmeausdehnung fester Körper.

Bezüglich des *Systems des schiefen rhombischen Prismas oder des klinorhombischen Systems* hat Fizeau durch Beobachtungen an einem Gypskrystall, bei dem die durch die vorwaltende (klinodiagonale) Spaltbarkeit so scharf angegebene Symmetrieebene sehr sichere Orientirungen gestattet, gefunden, dafs eine auf der Symmetrieebene (dem klinodiagonalen Hauptschnitt) winkelrechte Ausdehnungsaxe vorhanden ist, welche folglich zusammenfällt mit der einer Fresnel'schen Axe optischer Elasticität und mit einer Axe der Wärmeleitung. Die Richtung der beiden anderen in der Symmetrieebene liegenden Ausdehnungsaxen sowie die den drei Axen entsprechenden Ausdehnungscoëfficienten hat Fizeau für die monoklinischen Krystalle verschiedener Mineralien aus den in verschiedenen Richtungen beobachteten Ausdehnungswerthen abgeleitet. Da die nähere Bezeichnung der Lage der in die Symmetrieebene fallenden Axen für die verschiedenen Krystalle zu umständlich ist, so sind in folgender Tabelle nur die Ausdehnungscoëfficienten aufgeführt, und zwar bezeichnet α denjenigen, welcher der auf der Symmetrieebene senkrechten Ausdehnungsaxe entspricht. Die Summe der drei Ausdehnungscoëfficienten giebt die cubische Ausdehnung, das Drittel dieser die mittlere Ausdehnung. Die gefundenen Werthe wurden grofsentheils durch besondere Controlversuche bestätigt :

	a	a'	a''	Cub. Ausdehnung
Feldspath vom Gotthardt.	—0,0000020039	0,00001907	—0,00000148	
Feldspath Adular v. anderem Fundort	—0,000002030	0,000019052	—0,000001507	
Epidot	0,0000091326	0,00000334	0,00001086	
Augit, im Inneren einige Sprünge enthaltend .	0,0000138560	0,00000272	0,00000791	
Hornblende (Versuche unsicher)	0,000010217	—	—	0,009025971
Azurit von Chessy . .	0,0000125893	0,00002081	—0,00000098	
Gyps vom Montmartre .	0,0000416340	0,00000157	0,00002933	

Messung der Längenausdehnung fester Körper.

J. Müller (1) giebt die Beschreibung, Abbildung und Erläuterung der Anwendung eines Apparats zur Messung der Längenausdehnung fester Körper. An demselben befindet sich ein durch die Ausdehnung des zu untersuchenden Stabes sich drehender Spiegel und diesem gegenüber in verticaler Stellung eine in Millimeter getheilte Scale, deren Spiegelbild mittels eines Fernrohrs beobachtet wird.

Wärmeleitung von Flüssigkeiten.

A. Paalzow (2) hat Beobachtungen angestellt über das Leitungsvermögen einiger Flüssigkeiten für Wärme, bezüglich dessen Seines Wissens nur die Angaben von Depretz (3) vorliegen. Zu den Versuchen diente ein cylindrisches Glasgefäfs von 60^{mm} innerem Durchmesser. Dasselbe wurde mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, und obenauf, die Flüssigkeit berührend, ein Kupfer- oder Bleigefäfs gesetzt, in welches aus einem kleinen Dampfkessel fortwährend Wasserdämpfe einströmten. Das condensirte Wasser wurde wieder in den Dampfkessel zurückgeleitet. In dem Gefäfse wurden seitlich vier horizontale Thermometer in gleichen Abständen angebracht, so dafs die Gefäfse derselben mit der Axe des cylindrischen Glases zusammenfielen. Die zu untersuchenden Flüssig-

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 672. — (2) Pogg. Ann. CXXXIV, 618; Phil. Mag. [4] XXXVI, 469. — (3) Jahresber. f. 1852, 60.

keiten mufsten ungefähr 8 bis 10 Stunden erwärmt werden, bis die Thermometer constante Temperaturen t_1, t_2, t_3, t_4 zeigten. In folgender Zusammenstellung sind die untersuchten Flüssigkeiten so geordnet, dafs das bestleitende vorangeht:

Wärmeleitung von Flüssigkeiten.

Leitungsvermögen für		
Wärme	Electricität *)	
Quecksilber	Quecksilber	
Wasser	Schwefelsäure (spec. Gew. 1,25)	
Kupfervitriol (conc.)	Kochsalzlösung	conc.
Schwefelsäure (spec. Gew. 1,25)	Zinkvitriollösung	conc.
Zinkvitriol (conc.)	Kupfervitriollösung	conc.
Kochsalzlösung (conc.)	Wasser.	

*) Vgl. diesen Bericht bei Paalzow, galvanischer Widerstand von Flüssigkeiten.

Fr. Guthrie (1) hat zur Ermittelung der Wärmeleitung von Flüssigkeiten die letzteren von oben erhitzt ohne sie in Gefäfse einzuschliefsen, damit nicht durch die Leitungsfähigkeit der festen Wände das Ergebnifs fehlerhaft werde. Die Flüssigkeiten wurden mittels einer Pipette eingebracht zwischen die beiden, congruente ebene Kreisflächen bietenden und ungefähr 2 bis 3^{mm} von einander abstehenden, horizontalen, sehr dünnen Böden zweier kupfernen Gefäfse, die sich nach dem Halse hin konisch verengten. Durch das obere Gefäfs strömte vermittels zweier den Kork durchsetzender Röhren Dampf oder warmes Wasser, wodurch dessen Boden auf einer erhöhten Temperatur constant erhalten wurde. Das untere Gefäfs diente als Luftthermometer, indem sich an seinen Hals eine längere, in einen Wasserbehälter tauchende Röhre anschlofs, deren Wassersäule vermöge der von dem oberen Gefäfs durch die adhärirende Flüssigkeit nach dem unteren gehende und die eingeschlossene Luft ausdehnende Wärme herabgedrückt wurde.

(1) Phil. Mag. [4] XXXV, 283.

Wärmeleitung von Flüssigkeiten.

Die folgende Zusammenstellung giebt für verschiedene Flüssigkeiten den Betrag dieser Herabdrückung in Millimetern, nachdem das obere Gefäfs je eine Minute lang auf derselben Temperatur erhalten wurde.

Quecksilber	Wasser	Terpentinöl	Glycerin	Amyljodid	Nitrobenzol	Anilin
333	270	230	216	200	170	170

Jedenfalls hat eine Strahlung durch die Flüssigkeit statt. Ist dieselbe unabhängig von der Beschaffenheit der letzteren, so stellt sich ihr Einflufs dar als eine constante in Abzug zu bringende Gröfse, wodurch die Reihenfolge im Wärmeleitungsvermögen nicht geändert wird. Findet dagegen für jede Flüssigkeit eine ihr eigenthümliche Strahlung statt, so gehört deren Einflufs zur Wärmeleitung, denn Strahlung von Atom zu Atom ist nichts Anderes als Leitung.

Wärmeleitungsfähigkeit einaxiger Krystalle.

V. v. Lang (1) hat die relative Intensität der Wärmeleitungsfähigkeit für eine gröfsere Zahl einaxiger Krystalle bestimmt. Für solche wird diese Eigenschaft durch ein Umdrehungsellipsoïd dargestellt, dessen Umdrehungsaxe mit der morphologischen Axe zusammenfällt. Für die angestellten Versuche wurde fast durchgehends folgendermafsen verfahren: 1) Von der betreffenden Substanz wurde ein im Inneren möglichst homogener Krystall gewählt und aus demselben mittelst Säge, Messer und Feile eine möglichst dünne Platte parallel der morphologischen Axe hergestellt, wenn nicht etwa schon die natürliche Ausbildung des Krystalls diefs überflüssig machte. 2) Durch die Mitte der Platte wurde senkrecht zu ihr mittelst eines s. g. Metallbohrers ein Loch mit einem Durchmesser von $0{,}6^{mm}$ gebohrt unter besonderen Vorsichtsmafsregeln. 3) Die Platte wurde hierauf auf einer Seite noch etwas abgeschliffen, zuletzt feucht auf einer rauhen Glastafel, und die

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 29.

Wärmeleitungsfähigkeit einaxiger Krystalle.

rauhe Seite gleichförmig in möglichst dünner Schicht überzogen mit einer Mischung von Wachs und Terpentin mit einem Schmelzpunkt von beiläufig 40° C., oder bei besser leitenden Krystallen mit etwas härterem Wachs, entweder durch Schmelzung, wenn die Krystalle eine gelinde Erwärmung vertrugen, oder im meistens stattfindenden gegentheiligen Fall durch Einreiben mit Wachs und möglichst gleichförmige mechanische Vertheilung desselben. 4) Durch das Loch wurde eine Nähnadel von passender Dicke eingesteckt und dieselbe durch Einschaltung in einen galvanischen Strom erhitzt, bis die Schmelzung des Wachses bis zum gewünschten Punkt vorgeschritten war, dann der eine Poldraht entfernt und die Nadel noch warm aus der Platte gezogen. 5) Die Messung der Axen der durch das wiedererstarrte Wachs hervorgebrachten Ellipse geschah mit Hülfe eines mit einem Meſstisch versehenen Mikroscops, wobei eine äuſserst geringe Vergröſserung angewandt wurde. Nach Untersuchungen von Stefan wird durch die angegebene Beobachtungsmethode nicht die Geschwindigkeit gefunden, mit der sich eigentlich die Wärme fortpflanzt, sondern nur die Schnelligkeit des Vordringens einer gewissen Temperatur. Doch liegen unzweifelhaft wenigstens die Maxima dieser beiden Geschwindigkeiten in demselben Sinne.

Lang nennt jene Krystalle, die ein verlängertes Wärmeellipsoïd besitzen, thermischpositiv und bezeichnet sie mit $\overset{\tau}{+}$, die Krystalle mit einem abgeplatteten Ellipsoïd thermischnegativ und bezeichnet diese mit $\underset{-}{\tau}$. Bei dieser Benennung ist das Wärmeleitungsellipsoïd immer von derselben Art wie die Wellenfläche des auſserordentlichen Strahls in einem Krystalle mit gleich bezeichnetem optischen Character.

Die folgende Tabelle giebt für alle bis jetzt untersuchten einaxigen Krystalle das thermische Zeichen und

Wärmeleitungsfähigkeit einaxiger Krystalle.

den optischen Character. Das Zeichen S deutet auf Beobachtungen von Senarmont (1), M auf eine solche von Matteucci (2). Außerdem ist aufgeführt das für verschiedene Versuche von Lang sich ergebende Verhältniſs der Axe der Wärmeleitungsellipse, welche zu der morphologischen Axe parallel läuft, zu der auf letzterer senkrechten Ellipsenaxe.

Substanz	Optischer Character	Wärmeleitungsfähigkeit	Verhältniſs der Ellipsenaxen
Intragonal.			
Rutil TiO_2	+	$\overset{r}{+}$ S	
Zinnstein SnO_2	+	$\overset{r}{+}$ S	
Calomel Hg_2Cl	+	$\overset{r}{+}$ S	
Ammonium-Kupferchlorid, $AmCuCl_2 + 2\,HO$	—	$\overset{r}{+}$	1 : 0,92 1 : 0,94
Magnium-Platincyanür, $MgPtCy_2 + 3\,HO$	+	$\overset{r}{-}$	0,91 : 1 0,93 : 1
Phosphors. Kali, KO, 2 HO, PO_5 . .	—	$\overset{r}{-}$	0,83 : 1
Phosphors. Ammoniak, KO, 2 HO, PO_5 .	—	$\overset{r}{-}$	0,90 : 1 0,89 : 1 0,86 : 1
Arsens. Kali, KO, 2 HO, AsO_5 . . .	—	$\overset{r}{-}$	0,88 : 1
Arsens. Ammoniak, AmO, 2 HO, AsO_5 .	—	$\overset{r}{-}$	0,84 : 1
Schwefels. Nickeloxyd, NiO, $SO_3 + 6\,HO$	—	$\overset{r}{-}$	0,96 : 1 0,91 : 1
Idokras	—	$\overset{r}{-}$ S	
Essigs. Kupferoxydkalk, CaO, CuO, $2\,C_4H_3O_3 + 8\,HO$ . .	+	$\overset{r}{+}$	1 : 0,88 1 : 0,93 1 : 0,92 1 : 0,91 1 : 0,89 1 : 0,87 1 : 0,96
Harnstoff, $(CO)_2H_4N_2$	+	$\overset{r}{+}$	1 : 0,85 1 : 0,93

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 101 und f. 1850, 63. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 54.

Wärmeleitungsfähigkeit einaxiger Krystalle.

Substanz	Optischer Character	Wärmeleitungsfähigkeit	Verhältniſs der Ellipsenaxen
Hexagonal.			
Wismuth		$\overset{\tau}{-}$ M	
Hämatit, Fe_2O_3		$\overset{\tau}{-}$ S	
Korund, Al_2O_3	+	$\overset{\tau}{-}$ S	
Quarz, SiO_3	+	$\overset{\tau}{+}$ S	
Kalkspath, CaO, CO_2	−	$\overset{\tau}{+}$ S	
Kalium-Cadmiumchlorid, $KCdCl_3$ . .	+	$\overset{\tau}{+}$	1 : 0,96 1 : 0,91
Ammonium-Cadmiumchlorid, $AmCdCl_3$.	+	$\overset{\tau}{+}$	
Nickel-Kieselfluorid, $NiSiF_3$ + 6 HO	+	$\overset{\tau}{+}$	1 : 0,92 1 : 0,96 1 : 0,90
FeK_2Cy_3 + NaO, NO_5 + KO, NO_5 [1]) .	−	$\overset{\tau}{-}$	0,92 : 1 0,97 : 1 0,90 : 1
Unterschwefels. Kalk, CaO, S_2O_5 . .	−	$\overset{\tau}{+}$	66 : 66 69 : 67 79 : 72 77 : 66 75 : 77 70 : 67 78 : 78 74 : 67 73 : 70 65 : 65
Unterschwefels. Bleioxyd, PbO, S_2O_5 .	+	$\overset{\tau}{-}$	140 : 140 52 : 52 58 : 51 67 : 67 56 : 55 80 : 76 90 : 93 90 : 91 80 : 80 86 : 86 88 : 90* 117 : 117 75 : 75 71 : 74* 89 : 95 76 : 80* 64 : 66* 77 : 81 85 : 92
Beryll	−	$\overset{\tau}{+}$ S	
Turmalin	−	$\overset{\tau}{-}$ S	

1) Vgl. bezüglich dieser Verbindung Jahresber. f. 1866, 287.
*) Die besternten Versuche sind die besser scheinenden.

Nach vorstehender Tabelle erhalten in der Mehrzahl der Fälle (17 von 24) die Wärmeleitungsfähigkeit und der optische Character eines Krystalls dasselbe Zeichen.

Chemische und thermische Axen der klinometrischen Systeme.

C. Pape (1) hat Seine früheren (2) Untersuchungen, welche für wasserhaltige Krystalle auch der klinometrischen Systeme ein der Verwitterungsoberfläche entsprechendes rechtwinkeliges Axensystem ergaben, auch auf den zwei- und eingliedrigen Gyps ausgedehnt, und ferner für diesen wie für den ein- und eingliedrigen Kupfervitriol die Uebereinstimmung der chemischen Axen, d. h. der Axen des Verwitterungsellipsoïds, mit den thermischen Axen erkannt.

Für die schwierigere Verwitterung des Gypses wurde das bei den früher untersuchten Salzen benutzte einfache Luftbad in Verbindung mit einem konisch geformten Oelbade angewandt, um die nöthige höhere Temperatur mit Sicherheit lange Zeit constant erhalten zu können. Der Wasserverlust beginnt bei etwas weniger als 100° C. In den Resultaten der ausgeführten Messungen der Verwitterungsellipsen sieht Pape den vollkommenen Beweis für das Zusammenfallen der Axen des Verwitterungsellipsoïds beim Gyps mit dessen von F. Neumann (3) ermittelten thermischen Axen und hält diese chemischen und thermischen Axen zugleich auch für die naturgemäfsen krystallographischen Axen, wofür auch die Einfachheit der Zeichen der auf dieselben bezogenen Flächen spreche.

Zur Ermittelung der thermischen Axen des ein- und eingliedrigen Kupfervitriols, dessen Verwitterungserscheinungen Pape früher (4) schon untersucht hat, bediente sich Derselbe eines von C. Neumann (5) entwickelten Verfahrens, das es möglich macht, unter alleiniger Benutzung

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 1. — (2) Jahresber. f. 1865, 5; f. 1867, 2. — (3) Pogg. Ann. XXVII. — (4) Jahresber. f. 1867, 2. — (5) Pogg. Ann. CXIV.

der bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten Messungen von Krystallwinkeln die Richtung der thermischen Axen, und unter Hinzuziehung der cubischen Ausdehnung des Krystalls innerhalb derselben Temperaturgrenzen auch die Werthe der Ausdehnungen in den thermischen Axen zu bestimmen. Die in den äufserst kleinen Aenderungen von Krystallwinkeln selbst bei beträchtlichen Temperaturunterschieden gelegene Schwierigkeit der experimentellen Durchführung erscheint beim Kupfervitriol noch dadurch vergröfsert, dafs wegen seiner leichteren Zersetzbarkeit selbst unter Benutzung möglichst niedriger Anfangstemperaturen eine Temperaturdifferenz im günstigsten Falle von nur etwas über 60° C. zur Verfügung steht. Aus den erhaltenen Ergebnissen glaubt Pape jedoch mit Sicherheit auf ein Zusammenfallen der thermischen Axen mit den chemischen schliefsen zu können und ist ferner der Ansicht, dafs mit beiden auch die rechtwinkeligen krystallographischen Axen des Kupfervitriols zusammenfallen.

Chemische und thermische Axen der klinometrischen Systeme.

A. Naumann (1) hat den Einflufs der Aenderung der Moleculzahl auf die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen für gasförmige Körper abgeleitet, gestützt auf den früher von Ihm (2) erhaltenen Satz, dafs die Ausdehnungswärme zur Molecularbewegungswärme in dem constanten Verhältnifs von 2 : 3 stehe. Bezeichnet m′ die durch die chemische Umsetzungsgleichung gegebene Zahl und T′ die absolute (von — 275° C. an gezählte) Temperatur der vor, m″ die Zahl und T″ die absolute Temperatur der nach einer chemischen Umsetzung vorhandenen Molecule, so ist die durch Aenderung der Zahl und der Temperatur der Molecule entwickelte Wärmemenge $A_{mt} = 3\,(m'T' - m''T'')$ Wärmeeinheiten. Unter der vereinfachenden Voraussetzung, dafs die Anfangs- und

Wärmeentwickelung durch Aenderung der Moleculzahl.

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 295. — (2) Jahresber. f. 1867, 61.

die Endtemperatur gleich der Umsetzungstemperatur, also $T' = T'' = T_u$ sei, ist die durch Aenderung der Moleculzahl entwickelte Wärmemenge $A_m = (m' - m'') . 3 T_u$ Wärmeeinheiten. Naumann hat betreffende Zahlenwerthe z. B. für dissociationsfähige Körper berechnet, für welche sich aus hinreichend vorliegenden Dampfdichtebestimmungen die Zersetzungstemperatur (1) T_u ableiten läfst. Ferner giebt Derselbe für die Aenderung der Moleculzahl und die daraus entspringende Wärmeentwickelung bei vollständiger Verbrennung durch Sauerstoff Ausdrücke, welche je für sämmtliche Glieder derselben homologen Reihe gelten.

Intramoleculare Verbrennungswärme.

L. Hermann (2) hat die intramoleculare, d. h. nur von der Atomumlagerung herrührende, Verbrennungswärme W für 1gr chemischer Verbindungen aus der von Favre und Silbermann gefundenen totalen V, welche auch durch die intermolecularen Beziehungen beeinflufst wird, abgeleitet nach der Formel $W = V + \frac{a_1 - a}{m} . 576,6 + L_J^s - L_p$, worin L_J die Verdampfungswärme der nicht gasförmigen Ingredienzien, L_p die Condensationswärme des gebildeten Wassers bei 15°, m das Moleculargewicht der Substanz, a_1 die Anzahl der Molecule auf der Productenseite, a dieselbe auf der Ingredienzienseite der Verbrennungsgleichung. Vorstehender Ausdruck setzt strenge genommen voraus, dafs die specifischen Wärmen der Producte und Ingredienzien in Gasform gleich (3) sind. Die Gröfse L_J wurde, wo

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 85. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 18, 84; ausführlicher im Chem. Centr. 1869, 529, 545; Zeitschr. Chem. 1869, 472. — (3) Der Meinung Hermann's, dafs die Annahme die spec. Wärme eines Gases sei gleich der Summe der spec. Wärmen seiner Elemente, annähernd gelte für so hohe Temperaturen, dafs die Dämpfe den Zustand vollkommener Gase annehmen, widerspricht z. B. die Thatsache, dafs sich für die spec. Wärme des Wasserdampfs aus den spec. Wärmen seiner dem vollkommenen Gaszustand äufserst nahe kommenden Bestandtheile Wasserstoff und Sauerstoff die Zahl 0,57 berechnet,

sie nicht experimentell bekannt war, aus der ungefähren Regel abgeleitet, dafs die latenten Wärmen der Dämpfe ihren Dichtigkeiten umgekehrt proportional sind, und als Grundlage der Berechnung für eine Substanz diente stets die latente Wärme einer möglichst nahestehenden; die Schmelzwärmen fester Substanzen, welche bei dem hohen Atomgewicht derselben vermuthlich sehr klein sind, mufsten ganz vernachlässigt werden. Mit den so abgeleiteten Werthen hat Hermann ferner auf theoretische Annahmen über die durch Atomumlagerung bedingte Wärme gegründete Berechnungsergebnisse verglichen, worauf wir hier nicht näher eingehen können.

Neues Calorimeter.

P. A. Favre (1) beschreibt ein Calorimeter, mit welchem Er eine neue Reihe thermochemischer Untersuchungen leichter und schneller auszuführen gedenkt. Dasselbe bildet eine Vereinigung der beiden früher von Favre und Silbermann benutzten Calorimeter, des Wassercalorimeters (2) für lebhafte Verbrennungen und des thermometerähnlichen Quecksilbercalorimeters (3). Der neue Apparat ist das Quecksilbercalorimeter mit der Besonderheit, dafs er eine gewisse Wassermenge enthält, welche die bei lebhaften Verbrennungen entwickelte Wärme unmittelbar aufnimmt und sie zu dem das Wasser umgebenden Queck-

während dieselbe nach Regnault's (vgl. Jahresber. f. 1863, 84 und Mém. de l'acad. des sciences de l'instit. de France 1862, t. XXVI, p. 178) Untersuchungen schon zwischen 120 und 220° nur 0,48 beträgt und für höhere, dem vollkommenen Gaszustand näher bringende Temperaturen nur abnehmen kann, da im vollkommenen Gaszustand für Ueberwindung der wechselseitigen Anziehung der Molecule keine Wärme mehr verbraucht wird. Nach der im vorigen Artikel dieses Berichts S. 61 angezeigten Abhandlung ergiebt sich auch aus theoretischen Gesichtspunkten, dafs im vollkommenen Gaszustand die spec. Wärmen der Ingredienzien und der Producte nur dann gleich sein können, wenn durch den chemischen Vorgang sich die Moleculzahl nicht ändert, und leitet sich zugleich der Zahlenwerth für die Aenderung der spec. Wärme aus der Aenderung der Moleculzahl ab. *A. N.* — (1) Compt. rend. LXVI, 788. — (2) Jahresber. f. 1852, 17. — (3) Jahresber. f. 1853, 11.

Neues Calorimeter.

silber weiter leitet, so dafs die Wärmewirkung erkannt wird an dem Stand der Quecksilbersäule in der calibrirten Röhre. An dem Deckel und in der Mitte befindet sich eine 6 Liter Wasser fassende Muffel, welche das Wassergefäfs des alten Calorimeters für lebhafte Verbrennungen ersetzt. Der Verbrennungsraum, seine Träger und der mechanische Rührer sind in allen Stücken denselben Theilen des erwähnten alten Calorimeters ähnlich und an dem umhüllenden Kasten befestigt, welcher Watte oder Schwanenpelz enthält, um die Masse des Apparats vor den Temperaturschwankungen der Umgebung zu schützen. Im Boden der Wassermuffel, deren innere Fläche gegen Oxydation durch eine dünne Firnifsschicht geschützt ist, befindet sich an der tiefsten Stelle in der Mitte ein Loch für den leichten Ausflufs des Wassers durch eine eiserne Röhre, welche die gufseiserne, das Quecksilber enthaltende Umhüllung durchsetzt, unten am schützenden Kasten hervorkommt und in einen Hahn endigt. Die Verbrennung wird in der früher (1) beschriebenen Weise ausgeführt. Die meisten Körper lassen sich direct verbrennen, andere gelöst in einer verbrennlichen Flüssigkeit, wieder andere gemischt mit einem leicht verbrennlichen Körper von bekannter Wärmewirkung; in noch anderen Fällen kann man die Verbrennungswärme bestimmen mit Hülfe einer comburirenden Substanz, wie chlorsaures Kali, dessen Wärmewirkung schon von Favre (2) untersucht ist. Damit der neue Apparat zu mehreren Zwecken und besonders auch nach Wegnahme des Wassers aus der Centralmuffel ausschliefslich als Quecksilbercalorimeter dienen könne, sind am Umfang des Deckels sieben Muffeln von getriebenem Eisen in verticaler Stellung angebracht zur Aufnahme von Glasröhren für Reactionen auf nassem Wege oder für verschiedene Operationen, welche mit Hülfe der galvanischen Säule ausgeführt werden.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 18. — (2) Jahresber. f. 1853, 28.

Neues Calorimeter.

Das Instrument besitzt den niedersten Grad seiner Empfindlichkeit, wenn die Centralmuffel die ganze Wassermenge enthält, was z. B. für lebhafte Verbrennungen grösserer Mengen organischer Substanzen nöthig ist. Dagegen kommt dem Instrument der höchste Grad seiner Empfindlichkeit zu, wenn die Muffeln vollständig wasserleer sind, was erforderlich ist beim Arbeiten mit Gasen; es dient dann die in Betracht kommende Wärme einzig nnd allein zur Erwärmung und folglich zur Ausdehnung der Metalltheile des Apparats. Dem Instrument läfst sich jeder zwischenliegende Grad von Empfindlichkeit geben, indem man mehr oder weniger Wasser in die Centralmuffel oder selbst in die Muffeln des Umfangs bringt.

Selbstverständlich ändert sich der durch die Länge einer Quecksilbersäule in der Calorimeterröhre auszudrückende Werth einer Wärmeeinheit mit den Bedingungen, unter welchen das Calorimeter angewandt wird. Für jede dieser Bedingungen ist dieser Werth vorher festzustellen durch Verdichtung einer bekannten Menge Wasserdampf im Inneren einer Muffel, oder durch Ausführung einer Reaction von bekannter Wärmewirkung, wie z. B. durch Verbrennung reiner Kohle (1).

Ein besonderes von Golaz ausgeführtes Quecksilbercalorimeter zählt zehn peripherische Muffeln aufser der grofsen zwölf Liter fassenden Centralmuffel. Es ist für Arbeiten über Gase bestimmt und enthält zur Erreichung einer grofsen Empfindlichkeit nicht weniger als 20 Liter Quecksilber.

Specifische Wärme fester Körper.

P. Kremers (2) stellt unter Zugrundelegung des von Ihm (3) beschriebenen Körpernetzes Betrachtungen an über relative Wärmecapacität der Verbindungen zweiter Ordnung.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1852, 19. — (2) Pogg. Ann. CXXXIV, 552. — (3) Jahresber. f. 1863, 13.

Specifische Wärme allotroper Modificationen.

A. Bettendorf und A. Wüllner (1) haben Versuche angestellt über die specifische Wärme allotroper Modificationen. Insbesondere schien es Denselben von Interesse, nach der Kopp'schen Methode (2) die verschiedenen Kohlenformen zu untersuchen, da man einerseits besonders aus Regnault's (3) Versuchen über die specifische Wärme der verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs den Schlufs gezogen hatte, dafs den allotropen Modificationen derselben Substanz eine wesentlich verschiedene specifische Wärme zukommen könne, und da andererseits Kopp (4) die Ansicht ausspricht, dafs allotropen und dimorphen Modificationen derselben Substanz dieselbe specifische Wärme zukomme, Dessen Untersuchungen aber für Graphit eine zu kleine Zahl ergeben hätten. Diese letztere Meinung gründen Bettendorf und Wüllner darauf, dafs Kopp keine Correction wegen der Temperatur der Umgebung anbringe, sondern das Temperaturmaximum im Calorimeter die Temperatur der Umgebung immer um nahezu dieselbe Gröfse von 2° C. übersteigen lasse, dabei aber die Anfangstemperatur des Calorimeters fast nie eben so weit unter der Temperatur der Umgebung sei, weshalb bei den Versuchen die Compensation nicht erreicht werde, und die Werthe für die specifischen Wärmen etwas zu klein ausfielen. Dieselben verweisen bezüglich dieses Einflusses der Temperatur der Umgebung auf Versuche Kopp's mit Gaskohle und Graphit, für welche die gefundenen specifischen Wärmen um so kleiner sind, je näher die Anfangstemperatur der Temperatur der Umgebung kommt und je weiter die Endtemperatur von derselben entfernt ist. Um in dieser Hinsicht mit dem einfachen Kopp'schen Verfahren genauere Resultate zu erzielen, wurde der Gang der Temperatur

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 293, im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XIV, 476; Zeitschr. Chem. 1868, 559. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 37. — (3) Berzelius' Jahresber. XXII, 15; vgl. auch Jahresber. f. 1866, 23. — (4) Jahresber. f. 1864, 42.

Specifische Wärme allotroper Modificationen.

während der ganzen Dauer des Versuchs von 20 zu 20 Secunden verfolgt, in derselben Weise, wie es von Neumann und Regnault bei Ihren Versuchen geschah, bis nach erfolgter Abkühlung des eingetauchten Körpers die Temperatur des Calorimeters sich wieder ganz regelmäfsig änderte, zum Beweis, dafs dasselbe von dem eingetauchten Körper keine Wärme mehr erhalte. Die Temperaturcorrection wurde dann nach der Regnault'schen Methode, wie sie Pfaundler (1) mitgetheilt hat, berechnet. Auf diese Weise ergab sich, dafs eine Ausgleichung der von dem Calorimeter aufgenommenen und abgegebenen Wärme nur dann stattfindet, wenn die Anfangstemperatur des Calorimeters um mehr als drei Viertel des Temperaturintervalls, durch welches die Temperatur des Calorimeters steigt, niedriger ist als die Temperatur der Umgebung, indem das Calorimeter schon in den ersten 20 Secunden mehr als 0,75 der ganzen bei dem Versuch stattfindenden Temperaturerhöhung erhält. Ferner zeigen die angestellten Versuche, dafs die gefundenen Werthe im Allgemeinen nicht mehr als höchstens 2 pC. von dem Mittel abweichen.

Specifische Wärmen des Kohlenstoffs :

		Specifische Wärmen		
		gefunden	im Mittel	nach Regnault
Gaskohle	in der Rothglühhitze mehrfach einem Strom von Bromdampf ausgesetzt, dann gewaschen, getrocknet und heftig geglüht; 0,3 pC. Asche liefernd.	0,2047 0,2062 0,2044 0,2042 0,2038 0,2015 0,2047 0,2026	0,2040	0,20360
Graphit von Ceylon	schöne krystallinische Blättchen, mit Königswasser digerirt, ausgewaschen, mit starker Flufssäure erwärmt, getrocknet und bei starker Rothgluth mit Bromdampf behandelt; 0,74 pC. Asche liefernd.	0,2007 0,1948 0,1954 0,1933 0,1934	0,1955	0,20187 *)

*) Bezüglich neuerer übereinstimmender Versuche Regnault's über die spec. Wärmen verschiedener Graphite vgl. Jahresber. f. 1866, 22.

(1) Pogg. Ann. CXXIX, 113.

Specifische Wärme allotroper Modificationen.

		Specifische Wärmen		
		gefunden	im Mittel	nach Regnault
Hochofengraphit	schöne glänzende Blättchen, durch abwechselndes Erhitzen mit Salzsäure und Kalilauge von Schlacke befreit und dann wie der natürliche Graphit behandelt.	0,1952 0,1963 0,1969	0,1961	0,19704
Diamant	etwa 60 kleine geschliffene Diamanten, welche zusammen 1,2645 Grm. wogen.	0,1455 0,1483 0,1506 0,1488 0,1512 0,1422	0,1483	0,14687

Bettendorf und Wüllner schliefsen aus diesen Versuchen, dafs in der That den verschiedenen Formen des Kohlenstoffs wesentlich verschiedene specifische Wärmen zukommen, und dafs nicht, wie Kopp (1) annimmt, die Benetzungswärme der porösen Formen des Kohlenstoffs die specifische Wärme derselben so grofs erscheinen lasse; denn in Ihren Versuchen falle diese Benutzungswärme vollständig fort, da die Graphite im Wasser erwärmt wurden.

Specifische Wärmen des Arsens:

		Specifische Wärmen	
		gefunden	im Mittel
Krystallisirtes Arsen	käufliches Arsen 8 mal im trockenen gereinigten Wasserstoffstrome umsublimirt und zuletzt noch einige Zeit bis zur Sublimationstemperatur erhitzt; spec. Gew. 5,727 bei 14° C.	0,0844 0,0839 0,0846 0,0818 ― 0,0821 0,0815 ― 0,0837 0,0825 ― 0,0828	0,0830 *)
Amorphes Arsen **)	in der vorhin angegebenen Weise gereinigtes Arsen wurde in einer luftleeren Röhre bei möglichst niedriger Temperatur sublimirt; das Sublimat zeigte Steinkohlenfarbe, Glanz und Bruch und das spec. Gew. 4,710 bei 14°.	0,0750 0,0722 ― 0,0743 0,0754 ― 0,0786 0,0791	0,0758

Die durch Striche getrennten Zahlen beziehen sich auf verschiedene Präparate.

*) Regnault hat den Werth 0,0815 gegeben und Pape (Jahresber. f. 1865, 27) aus Versuchen von Neumann den Werth 0,0821 abgeleitet. — **) Vgl. Bettendorf, Jahresber. f. 1867, 252.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 28.

Der Unterschied zwischen den beiden specifischen Wärmen des Arsens übersteigt so weit die bei diesen Versuchen möglichen Fehler, dafs, ganz entgegen sonstigem Verhalten, zweifellos die amorphe, specifisch leichtere Modification eine merklich kleinere specifische Wärme besitzt, als die krystallisirte.

Specifische Wärme allotroper Modificationen.

Specifische Wärmen des Selens :

		Specifische Wärmen	
		gefunden	im Mittel
Krystallinisches Selen	a) Selenige Säure wurde mit zweifach-schwefligs. Kali behandelt, das gefällte prächtig rothe amorphe Selen sorgfältig ausgewaschen und dann eine Woche lang im Trockenkasten eines Dampfapparates erhitzt. Das Selen erschien dann als eine graugläznende krystallinische Masse vom spec. Gew. 4,797 bei 20°.	0,0851 0,0840 0,0834 0,0846 0,0841 0,0828 0,0850 0,0870 0,0829 0,0825	0,08404
	b) Das aus einer Lösung von Selen in Kalilauge unter Luftzutritt in kleinen stark glänzenden Krystallen abgeschiedene Selen wurde mit salzsäurehaltigem und nachher mit reinem Wasser sorgfältig ausgewaschen und mehrere Tage im Trockenkasten eines Dampfapparates getrocknet; das spec. Gew. ist 4,808 *).	0,0842 0,0838 0,0836 0,0847 0,0835	0,08399
Amorphes Selen	Durch tropfenweises Einfallenlassen von geschmolzenem reinem Selen in kaltes Wasser wurden tiefschwarze glänzende Körner erhalten.	0,0952 0,0958 0,0950 0,1104 0,1147	

*) Nach Hittorf, Jahresber. f. 1851, 319.

Das amorphe Selen beginnt schon zwischen 40° und 50° C. zu erweichen, so dafs die in einem Gläschen durch Wasser auf 50° erwärmten Selenkörner merklich zusammenbacken. Für die drei ersten Bestimmungen der specifischen Wärme des amorphen Selens wurde deshalb nur auf etwa 38° erwärmt. Die nach stärkerem Erwärmen ermittelten zwei letzten Werthe schliefsen auch Erweichungswärme in

Specifische Wärme allotroper Modificationen.

sich, und es ist nicht unmöglich, dafs auch schon bei den drei ersten Bestimmungen ein beginnendes, nicht direct wahrnehmbares, Erweichen stattgefunden hat. Deshalb kann man aus den Zahlen für die beiden Selene nicht den Schlufs ziehen, dafs ihre specifischen Wärmen wesentlich von einander verschieden seien.

Bettendorf und Wüllner halten es durch Ihre Versuche über die specifischen Wärmen der verschiedenen Formen des Kohlenstoffs für hinreichend bewiesen, dafs verschiedenen Modificationen derselben Substanz eine wesentlich verschiedene specifische Wärme zukommen könne, und dafs ferner bei Anwendung aller Vorsichtsmafsregeln und besonders mit Anwendung der Correction für die Temperatur der Umgebung das äufserst bequeme Verfahren von Kopp Resultate liefere, die an Genauigkeit denen, welche nach dem Verfahren von Neumann und Regnault erhalten werden, nicht sehr weit nachstehen.

Spec. Wärme der Mischungen von Alkohol und Wasser.

A. Dupré und F. J. M. Page (1) haben die specifischen Wärmen verschiedener Mischungen von Alkohol und Wasser untersucht. Den Berechnungen der specifischen Wärmen aus den nicht mitgetheilten unmittelbaren Versuchsergebnissen legen die genannten Forscher die den beiden angewandten Methoden entsprechenden Sätze zu Grunde: dafs einerseits die Temperaturerhöhungen gleicher Mengen verschiedener Flüssigkeiten, welche beim Einbringen desselben auf dieselbe Temperatur erwärmten Metallgewichtes hervorgebracht werden, umgekehrt proportional den specifischen Wärmen der Flüssigkeiten sei; und dafs andererseits bei der gewöhnlich angewandten Methode die Temperaturerhöhungen eines Wassercalorimeters, welche durch Einbringung (gleicher Mengen) verschiedener (auf dieselbe Temperatur) erhitzter Flüssigkeiten hervorgebracht werden, direct proportional den specifischen Wärmen der Flüssig-

(1) Phil. Mag. [4] XXXV, 464; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 336.

keiten sind. Inwieweit die Anwendung dieser unrichtigen Sätze Ergebnisse liefert, welche als Annäherungen zugelassen werden könnten, läfst sich beim Mangel näherer Angaben nicht beurtheilen, weshalb die berechneten Werthe hier nicht aufgeführt werden, aus denen übrigens Dupré und Page u. a. den Schlufs ziehen, dafs die specifischen Wärmen der Mischungen von Alkohol und Wasser bis zu 36 pC. Alkoholgehalt aufwärts höher sind als die specifische Wärme des Wassers selbst.

Specifische Wärme vollkommener Gase.

J. Moutier (1) stellt unter Bezugnahme auf Untersuchungen von Hirn und auf eine eigene frühere Arbeit unter anderen den Satz auf, dafs die absolute Wärmecapacität eines Körpers in vollkommenem Gaszustand $^2/_3$ der specifischen Wärme bei constantem Druck beträgt und dafs $^1/_3$ der letzteren für äufsere Arbeit verbraucht wird (2).

Latente Verflüchtigungswärme des Salmiaks und Dissociation.

C. Marignac (3) hat die bei der Verflüchtigung des Salmiaks verbrauchte Wärme bestimmt, von der Betrachtung ausgehend, dafs wenn die Verflüchtigung in einer einfachen Aenderung des Aggregatzustandes bestehe, dabei nur eine ähnliche Wärmemenge absorbirt werden könne, wie bei derselben Zustandsänderung anderer Verbindungen; wenn sie dagegen von einer mehr oder weniger vollständigen chemischen Zersetzung begleitet wäre, eine viel beträchtlichere Wärmemenge erfordert werden müsse, welche nur wenig verschieden von der bei der chemischen Vereinigung von Ammoniakgas und Chlorwasserstoffsäure sich entwickelnden sein könne. Zur Messung diente ein massiver gufseiserner Cylinder, in welchen symmetrisch um die Axe drei Aushöhlungen gebohrt waren, die eine für ein Luftthermometer, die beiden anderen für die zu verflüchtigende Substanz. Der vorher zur Rothgluth erhitzte Cylin-

(1) Compt. rend. LXVI, 344. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1867, 58 bis 63. — (3) Compt. rend. LXVII, 877; N. Arch. ph. nat. XXXIII, 169; Bull. soc. chim. [2] XI, 225; Instit. 1868, 378; Phil. Mag. [4] XXXVII, 318; Zeitschr. Chem. 1869, 94.

Latente Verflüchtigungswärme des Salmiaks und Dissociation.

der wurde in einen Behälter gebracht, dessen Wände die Wärme möglichst wenig leiteten, so dafs die obere Endfläche der Luft ausgesetzt blieb. Die zu verflüchtigende Substanz wurde in dünnen Glas- oder Silberröhrchen in die Höhlungen des Cylinders gebracht, wenn dieser eine bestimmte Temperatur, beispielsweise 500°, angenommen hatte, und die Röhrchen wurden wieder herausgezogen, wenn das Thermometer 420° zeigte. Andererseits wurde der Verlauf der Erkaltung des Apparats durch zahlreiche Versuche studirt, bald, indem er keine Substanz enthielt, bald, indem ein Theil seiner Wärme zur Verflüchtigung von Wasser oder eines anderen Körpers verwandt wurde, wodurch man zur annähernden Bestimmung der in jedem einzelnen Falle verbrauchten Wärme gelangte. Auf diese Weise wurde die latente Verflüchtigungswärme für 1gr Salmiak zu 706 Wärmeeinheiten gefunden unter der grofsen Wahrscheinlichkeit, dafs der wirkliche Werth zwischen 617 und 818 begriffen sei. Die Gröfse dieser Zahl gegenüber den bekannten Verdampfungswärmen verschiedener Verbindungen, sowie ihre Uebereinstimmung mit der Verbindungswärme des Ammoniakgases mit Chlorwasserstoff — nach Favre und Silbermann (1) 743,5 Wärmeeinheiten bei gewöhnlicher Temperatur, würde dieselbe 715 Wärmeeinheiten bei 350° betragen — machen es sehr wahrscheinlich, dafs der Salmiak bei der Verflüchtigung grofsentheils in seine Bestandtheile zerlegt wird (2). Um sicher zu sein, dafs die Höhe der gefundenen Zahl nicht der Unvollkommenheit der angewandten Methode zuzuschreiben sei, hat Marignac nach derselben die Verflüchtigungswärme einiger anderen Substanzen bestimmt mit folgenden Ergebnissen. *Quecksilber* : 103 bis 106; diese Zahl ist als ein Maximalwerth zu betrachten, indem ein ansehnlicher Theil des Dampfes sich an der Oeffnung der

(1) Jahresber. f. 1853, 14. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1864, 77, 79.

Röhren verdichtete und in Tröpfchen in's Innere zurückfiel. *Quecksilberchlorür* : 72 bis 131, je nachdem man die Menge des im Inneren der Röhren verflüchtigten, aber an ihrer Oeffnung wieder verdichteten Salzes wieder in Rechnung zieht oder nicht. Diese Schwierigkeit zeigt sich nicht beim Salmiak, dessen feine und leichte Dämpfe leicht durch die Luftbewegung fortgerissen werden. *Quecksilberchlorid* : 28 bis 45; diese Zahlen schliefsen auch die latente Schmelzwärme in sich. *Schwefelsäure-Monohydrat* : 297 bis 342; die Höhe dieser Zahlen scheint die von Wanklyn und Robinson (1) angenommene Dissociation dieser Säure zu bestätigen; dieselben stimmen mit der Verbindungswärme von Schwefelsäureanhydrid (2) und Wasser überein.

Dissociationscurve.

A. Horstmann (3) macht in Bezug auf die von Pfaundler (4) gegebene und von Naumann (5) weiter ausgebildete Erklärung der Dissociationserscheinungen die Annahme, dafs die Curve, welche der von Naumann (6) schon früher angedeuteten graphischen Darstellung der Vertheilung der Temperaturen und somit des Verlaufs der allmäligen Zersetzung entspricht, die Wahrscheinlichkeitscurve sei, und findet zwischen den sonach berechneten und beobachteten Dampfdichten genügende Uebereinstimmung.

Dissociation der Untersalpetersäure.

A. Naumann (7) hat aus den von Deville und Troost (8) bestimmten Dampfdichten der Untersalpetersäure nach der von Ihm (9) entwickelten Formel die den verschiedenen Beobachtungstemperaturen entsprechenden Procente der Zersetzung berechnet, unter der indefs auch durch Salet's (10) Versuche über die Färbung des Untersalpetersäuredampfes bei verschiedenen Temperaturen bestätigten Voraussetzung, dafs die bei hinreichend niedriger

(1) Jahresber. f. 1863, 38. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 31. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 210. — (4) Jahresber. f. 1867, 81. — (5) Das. 84. — (6) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 366. — (7) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 203. — (8) Jahresber. f. 1867, 177. — (9) Das. 84. — (10) Vgl. diesen Bericht bei Untersalpetersäure.

Dissociation der Untersalpetersäure.

Temperatur als $N_2\Theta_4$ aufzufassende Untersalpetersäure bei höherer Temperatur eine theilweise mit steigender Temperatur zunehmende Spaltung in $N\Theta_2 + N\Theta_2$ erleide. Die folgende Tabelle giebt zugleich Behufs Beurtheilung des Ganges der Zersetzung den je zwei aufeinanderfolgenden Temperaturen entsprechenden Zuwachs der Zersetzung auf eine Temperaturerhöhung von 10⁰ bezogen unter der Annahme, dafs zwischen diesen Temperaturgrenzen der Zersetzungszuwachs der Temperaturzunahme proportional sei :

Temperatur	Dampfdichte der Untersalpetersäure	Procente der Zersetzung	Zuwachs an Procenten der Zersetzung für 10⁰ Temperaturerhöhung
26,7⁰	2,65	19,96	6,5
35,4	2,53	25,65	8,1
39,8	2,46	29,23	11,0
49,6	2,27	40,04	12,1
60,2	2,08	52,84	13,0
70,0	1,92	65,57	10,4
80,6	1,80	76,61	8,8
90,0	1,72	84,83	4,4
100,1	1,68	89,23	3,1
111,3	1,65	92,67	3,5
121,5	1,62	96,23	1,8
135,0	1,60	98,69	
154,0	1,58		
183,2	1,57		

Die Zahlen der letzten Columne stehen in befriedigender Uebereinstimmung mit dem schon früher (1) von Naumann abgeleiteten Satze (2), dafs die gleichen Temperaturunterschieden entsprechenden Zersetzungszuwachse von der Temperatur des Beginnes der Dissociation an bis zur Zersetzungstemperatur, d. i. bis zur halbvollendeten Zersetzung (welche in vorliegendem Falle ungefähr 58⁰ beträgt) fortwährend zunehmen und von der Zersetzungstemperatur an bis zur Temperatur der Vollendung der Dissociation in

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 84. — (2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 366.

ähnlicher Weise abnehmen. Zugleich findet das (scheinbare) Maximum des Ausdehnungscoëfficienten des Untersalpetersäuredampfes seine vollständige Erklärung, welches Deville und Troost allerdings *„très-curieux"* finden mufsten, indem Sie eine allmälige, mit der Temperatur wachsende Zersetzung des Untersalpetersäuredampfes in Abrede stellten.

Flammentemperatur und Dissociation.

E. Vicaire (1) stellt naheliegende mathematische Beziehungen auf zwischen dem Bruchtheil der bei constantem Druck unverbunden bleibendeu Bestandtheile einer Gasmischung (Wasserstoff- oder Kohlenoxydknallgas) von dissociationsfähigem Umsetzungsproduct (Wasserdampf oder Kohlensäure) und der entstehenden Temperaturerhöhung. Diese Ausdrücke umfassen auch den Fall, dafs den sich umsetzenden Gasen noch andere beigemengt sind, und enthalten natürlich die Umsetzungswärme sowie die specifischen Wärmen der Bestandtheile der Gasmischung und des Umsetzungsproductes. Hierauf wendet sich Vicaire gegen die Annahme, welche Bunsen (2) durch Seine Versuche für bestätigt hält, dafs nämlich der besagte Bruchtheil sich nicht stetig, sondern sprungweise mit der Temperatur ändere, so dafs stets ein einfaches Verhältnifs zwischen dem verbundenen und dem nicht verbundenen Theil der ursprünglichen Mischung umsetzungsfähiger Gase bestehe.

Dissociation wasserhaltiger Salze.

H. Debray (3) hat gefunden, dafs die Spannung des von einem wasserhaltigen Salz im Vacuum abgegebenen Wasserdampfes mit der Temperatur sich ändert, aber für eine bestimmte Temperatur constant ist. Kühlt sich das Salz nach dem Erhitzen wieder ab, so vermindert sich die Dampfspannung, weil das verwitterte Salz rasch einen Theil

(1) Compt. rend. LXVII, 1848; Phil. Mag. [4] XXXVII, 156. — (2) Jahresber. f. 1867, 42. — (3) Compt. rend. LXVI, 194; Instit. 1868, 33; Zeitschr. Chem. 1868, 250.

Dissociation wasserhaltiger Salze.

des Wassers wieder aufnimmt, und erreicht wieder den Werth, welchen sie bei der nämlichen Temperatur hatte. Ein wasserhaltiges Salz hat demnach für jede Temperatur eine Dissociationstension, deren Maafs die Spannung des bei dieser Temperatur abgegebenen Wasserdampfes ist. Da der Luftdruck keinen merklichen Einflufs auf die Spannung der sich bildenden Wasserdämpfe ausübt, so verwittert ein Salz im unbegrenzten Luftraum, wenn die Spannung seines Dampfes diejenige des Wasserdampfes in der Luft bei der herrschenden Temperatur übertrifft; umgekehrt zieht ein verwittertes Salz Wasser aus der Luft an, wenn die Spannung des in der Luft enthaltenen Wasserdampfes gröfser ist als diejenige des Dampfes, welchen das verwitterte Salz bei derselben Temperatur ausgiebt. Die an der Luft nicht verwitternden wasserhaltigen Salze geben bei gewöhnlicher Temperatur Dampf von geringerer Spannung ab, als die gewöhnliche Wasserdampfspannung in der Luft ist. Das Glaubersalz, $NaO . SO_3 + 10 HO$, zeigt während der ganzen Dauer des Schmelzens bei 33° keine Aenderung der Wasserdampfspannung, eben so verhält sich Soda, $NaO . CO_2 + 10 HO$, bei 34,5° und unterschwefligs. Natron mit 5 Aeq. Wasser gegen 48°. Das Schmelzen dieser Salze gleicht dem des Eises, welches nach Gay-Lussac auch ohne Aenderung der Dampfspannung statthat. Besonders bemerkenswerth ist diese Eigenschaft für das Glaubersalz, da dasselbe bei 33° und darüber eine Flüssigkeit liefert, in welcher sich immer eine gewisse Menge wasserfreies Sulfat absetzt. Diese Aenderung der Constitution des Salzes ist demnach nicht durch eine Aenderung in der Dampfspannung bedingt. Das Verwittern der Salze unterscheidet sich durch eine bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit von der Dissociation des kohlens. Kalkes (1), indem die Spannung des von einem verwitternden Salz bei einer bestimmten Temperatur

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 85.

Dissociation wasserhaltiger Salze.

ausgegebenen Wasserdampfes nicht absolut unabhängig von der Menge des in dem Salze zurückgebliebenen Wassers ist. So verhält sich das phosphors. Natron des Handels $2NaO, HO, PO_5 + 24HO$ in der ersten Phase seiner Zersetzung wie eine Verbindung von Wasser mit dem Phosphat $2NaO, HO, PO_5 + 14HO$, welches man erhält, wenn man das Salz oberhalb 30° krystallisiren läfst; ist durch Wasserverlust die Zusammensetzung dieses Salzes erreicht, so findet eine Dissociation mit geringerer Dampftension statt. Die angewandten Apparate hat Debray noch nicht beschrieben und von den Zahlenwerthen nur diejenigen für das phosphors. Natron aufgeführt. In der folgenden Tabelle ist neben der Spannung f des von dem Salz ausgegebenen Wasserdampfes das Verhältnifs $\frac{f}{F}$ dieser Spannung zur Maximalspannung des Wasserdampfes bei derselben Temperatur aufgeführt. Dieses Verhältnifs mifst den hygrometrischen Zustand eines begrenzten Raumes, in welchem eine hinreichende Menge des Salzes bei der f entsprechenden Temperatur verwittert, und scheint auch bei allen anderen Salzen (wenigstens unter 12 bis 15°, regelmäfsig mit der Temperatur zu wachsen.

Temperaturen	Phosphors. Natron mit 14 bis 24 HO		Phosphors. Natron mit etwas weniger als 14 HO	
	f	$\frac{f}{F}$	f	$\frac{f}{F}$
12,3°	7,4mm	0,694	4,8mm	0,452
16,3	9,9	0,717	6,9	0,500
20,7	14,1	0,776	9,4	0,517
24,9	18,2	0,777	12,9	0,551
31,5	30,2	0,819	21,3	0,618
36,4 *)	39,5	0,877	30,5	0,678
40,0	50,0	0,901	41,2	0,750

*) Das Salz ist geschmolzen.

Bestimmung hoher Temperaturen.

Berthelot (1) construirt das Gefäfs des von Ihm (2)

(1) Bull. soc. chim. [2] IX, 455; Ann. chim. phys. [4] XV, 413; Zeitschr. Chem. 1868, 566; Chem. Centr. 1868, 704; Zeitschr. anal. Chem. VII, 464. — (2) Jahresber. f. 1867, 88.

Bestimmung hoher Temperaturen.

beschriebenen Luftthermometers aus Silber und verlängert es durch Ausziehen, ohne Naht, zu einer 2m langen Metallröhre, deren innerer Durchmesser geringer als 1/5mm ist. Das Ende dieser Röhre wird mit einer capillaren Glasröhre von demselben inneren Durchmesser verbunden, welche zuerst horizontal gebogen ist, dann lothrecht abwärts geht u. s. w., wie früher. Diese Abänderung des Instruments vermindert seine Zerbrechlichkeit und erleichtert seine Einführung in die Orte, deren Temperatur man bestimmen will, wegen der Biegsamkeit des Silberfadens. Aufserdem kann man damit Temperaturen bis nahe an den Schmelzpunkt des Silbers, d. h. bis zu 1000° bestimmen. Zu den früheren festen Punkten kommt noch der Siedepunkt des Cadmiums, doch mufs bei Bestimmung derselben das Instrument durch eine lange eiserne Röhre vor den Dämpfen geschützt werden.

Neuer Thermostat.

Fr. Guthrie (1) giebt die Abbildung und Beschreibung einer in die zur Flamme führende Gasleitung einzuschaltenden Vorrichtung, welche es Ihm gestattete, die Temperatur von Wasser innerhalb 0,2° F. 6 Stunden lang constant zu erhalten (2). In dem auf constanter Temperatur zu erhaltenden Raum befindet sich eine Luft enthaltende Glaskugel, an deren unterem Theile eine nach aufwärts zurückgebogene Glasröhre angeschmolzen ist, die den zu erhitzenden Raum durchsetzt und mit dem unten befindlichen Scheitelende eines in die Gasleitung eingeschalteten winkelförmig gebogenen Glasrohres in Verbindung steht. An die von der Luftkugel aufwärts führende Röhre ist oben seitlich ein Glasrohr angeschmolzen, durch welches Quecksilber eingefüllt und dann durch einen beweglichen Stempel geeignet eingestellt wird, um den Durchgang am Scheitel

(1) Phil. Mag. XXXVI, 30. — (2) Bezüglich eines von Bunsen beschriebenen und abgebildeten Thermostaten siehe die im Jahresber. f. 1867, 33 in der Anmerkung verzeichnete Literatur.

des Winkelrohres nach Bedürfnifs zu verengen oder zu erweitern. Wird, nachdem der Stempel des Apparates passend eingestellt und letzterer sich selbst überlassen ist, die Temperatur zu hoch, so wird durch die Ausdehnung der Luft in der Kugel das Quecksilber in die Höhe gedrückt, dadurch der Durchgang für das Gas verengt und mithin die Flamme verkleinert. Wird umgekehrt die Temperatur zu niedrig, so zieht sich die Luft zusammen, das Quecksilber sinkt und erweitert den Durchgang für das Gas, wodurch die Flamme gröfser wird. — Um beständiges Rühren in dem auf constanter Temperatur zu erhaltenden Wasser zu vermeiden, ist zur Vertheilung der von unten aufsteigenden Ströme heifsen Wassers ein vielfach durchlöcherter Kegelmantel von Eisenblech mit der Spitze nach unten über dem Boden des Gefäfses auf einem Gestell angebracht.

Neuer Thermostat.

G. Magnus (1) hat gefunden, dafs sich das zu Stafsfurt vorkommende Chlorkalium, der Sylvin, für die strahlende Wärme eben so wie das Steinsalz verhalte. Eine sehr klare und durchsichtige, aber einen schwachen Stich in's Röthliche besitzende, 26^{mm} dicke Sylvinplatte liefs von der Wärme eines Gefäfses mit kochendem Wasser 76 pC. durch, von der einer Locatelli'schen Lampe etwas weniger, 71,8 pC., vielleicht weil sie einige Tage gelegen hatte. Eine gleich dicke Platte von ganz klarem Steinsalz von Stafsfurt liefs von der Wärmequelle von 100° C. 72,2 pC., von Locatelli's Lampe 79,5 pC. durch. Eine auch 26^{mm} dicke Platte von ganz wasserklarem Steinsalz liefs von der Wärme von 100° C. 92,5 pC. hindurch, also ebensoviel wie Melloni (2) für Seine nur $2,6^{mm}$ dicke

Diathermansie des Sylvins.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 129; Zeitschr. Chem. 1868, 506; Pogg. Ann. CXXXIII, 302; Compt. rend. LXVI, 1302; Instit. 1868, 210, 367; N. Arch. ph. nat. XXXIII, 147; Phil. Mag. XXXVI, 320. — (2) Vgl. auch Jahresber. f. 1853, 99, 101; f. 1854, 72.

Platte angiebt. Melloni hat noch ein Steinsalz untersucht, welches nur 62 pC. Wärme durchliefs. Das Stafsfurter Steinsalz sowohl wie auch der Sylvin stehen daher in ihrer Diathermansie zwischen den beiden von Melloni untersuchten Steinsalzsorten, doch hatten diese nur $2{,}6^{mm}$ Dicke, während die von Magnus angewandten Platten zehnmal so dick waren.

Absorption der Sonnenstrahlen durch Luft.

J. L. Soret (1) hat durch Beobachtungen, welche bei kalter und sehr trockener Witterung angestellt wurden, gefunden, dafs die Atmosphäre in stärkerem Verhältnifs die leuchtenden Strahlen zurückhält als die dunklen Wärmestrahlen, welche von Wasser absorbirt werden. Es entspricht dieses Ergebnifs der bekannten Eigenschaft der Atmosphäre, die rothen Strahlen leichter durchzulassen als die brechbarsten.

Wärmespectren.

P. Desains (2) hat nachgewiesen, dafs in reinen, aber verschiedenen Wärmequellen entstammenden Spectren verhältnifsmäfsig schmale Streifen von derselben Breite und derselben mittleren Brechbarkeit verschiedene Eigenschaften haben können. So ist die Absorbirbarkeit durch eine 2^{mm} dicke Wasserschicht bei einem Streifen des durch erhitztes Platin erzeugten Spectrums gröfser als bei dem entsprechenden Streifen des Sonnenspectrums. Diese Thatsache erklärt sich durch die Ergebnisse der Spectralanalyse. Da nämlich ein Streifen des Sonnenspectrums von einer Menge von Linien durchfurcht ist, welche den durch die Sonnen- und Erdatmosphäre absorbirten Strahlen entsprechen, so wird hierdurch die Intensität und Durchgangsfähigkeit desselben nothwendig abgeändert, weil die verschwundenen Strahlen nicht identisch sind mit den gebliebenen, wenngleich sie merklich dieselbe Brechbarkeit besitzen. Bei dieser Gelegenheit hat Desains (3) die Richtigkeit des schon

(1) Compt. rend. LXVI, 810; Phil. Mag. [4] XXXV, 469. — (2) Compt. rend. LXVII, 297. — (3) Compt. rend. LXVII, 1097.

durch die Thatsache, dafs das Maximum der Wärmeentwickelung in dem dunklen Theil der Sonnenspectren liegt, geforderten Satzes, die Verstärkung der Wärmeausstrahlung eines rothglühenden Körpers bei Temperaturerhöhung müsse sich auch auf die dunklen Strahlen erstrecken, durch den Versuch bestätigt gefunden. Desains hat dann ferner für die Spectren verschiedener Wärmequellen — des rothglühenden Platins, einer Gasflamme, einer gewöhnlichen Moderateur-Lampe, einer Lampe nach Bourbouze — Beobachtungen darüber angestellt, wie sich die Wärmewirkung eines Streifens mit der mittleren Brechbarkeit ändert, wie sich ferner die Durchgangsfähigkeit der Strahlen durch einen Schirm von gegebener Dicke ändert mit der mittleren Brechbarkeit, mit der Natur der Wärmequelle und auch der absorbirenden Körper, als welche (in Flufsspathtrögen) Wasser, Chloroform, eine Lösung von Jod in Chlorkohlenstoff und Aether in Anwendung kamen.

Wärme-spectren.

Chemische Harmonica.

A. Terquem (1) hat Beobachtungen über die chemische Harmonica angestellt, nach welchen die Verbrennung des Gases aufserhalb des von ihm erzeugten aufsteigenden Luftstroms eine Grundbedingung der Erzeugung des Tons ist, die Er folgenderweise erklärt (2): Wie Schrötter (3) annahm, wird durch den aufsteigenden Luftstrom eine unregelmäfsige Wechselfolge in der Gröfse der Flamme veranlafst wie beim Blasen auf eine Flamme. Dadurch wird nun eine gewisse Periodicität des Lufteintritts in den unteren Theil der tönenden Röhre bedingt, wodurch Schwingungen erzeugt werden, durch deren Zurückprallen an den beiden Röhrenenden feste Wellen entstehen, entsprechend den Dimensionen der Röhre und der Natur und Temperatur des in ihr eingeschlossenen Gases. Die Schwingungen in der Röhre wirken auf die Flamme zurück, so dafs ihre

(1) Compt. rend. LXVI, 1037. — (2) Vgl. Jahresber. für Physik von Fr. Zamminer, f. 1867, 99 bis 101. — (3) Das. 101.

Schwingungen sich in Uebereinstimmung setzen mit den Druckänderungen im Innern der tönenden Röhre.

Electrochemische Untersuchungen. Electrocapillarwirkungen.

Becquerel (1) setzt Seine früheren (2) Mittheilungen über die von Ihm als Electrocapillarwirkungen bezeichneten Erscheinungen fort. Um Capillarzwischenräume von überall gleicher Weite herzustellen, werden zwei Glasplatten von geringer Breite übereinander gelegt und durch Fäden oder durch harten mit Schrauben versehenen Caoutchouc zusammengehalten. An dem oberen Ende der senkrecht gestellten Platten ist ein kleines Glasgefäfs angekittet, welches die in die Capillarzwischenräume einzuführende Flüssigkeit enthält. Bei einem anderen horizontal liegenden System hat die obere mindestens 1 Centimeter dicke Platte in der Mitte eine cylinderförmige Durchbohrung von 4 oder 5 Millimeter Durchmesser zur Einführung der Flüssigkeit, welche die Capillarzwischenräume beständig erfüllen mufs. An diese Oeffnung ist mitunter eine mehrere Centimeter lange Glasröhre angekittet, damit die Flüssigkeitssäule einen mehr oder weniger starken Druck auf die in den Capillarzwischenräumen enthaltenen Antheile ausübe, besonders wenn durch grofse Annäherung der Platten der Eintritt der Flüssigkeiten erschwert ist. Dieses System ermöglicht eine gleiche gegenseitige Einwirkung der Flüssigkeiten. Endlich wird mitunter zwischen die Platten ein Streifen Filtrirpapier gelegt, wodurch die Vertheilung der Flüssigkeit gleichmäfsiger wird. Die Bestimmung der Weite (3) der Capillarzwischenräume sowohl der gespaltenen Röhren

(1) Compt. rend. LXVI, 77, 245, 766, 1066; Instit. 1868, 50, 131, 177, 178; N. Arch. ph. nat. XXXIII, 31; im Ausz. Phil. Mag. XXXVI, 437. — (2) Jahresber. f. 1867, 111. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1867, 113.

oder Gefäſse als auch der Glasplattenapparate wurde sehr genau ausgeführt vermittels eines von Edmond Becquerel zur Ermittelung des Leitungswiderstandes der in ihnen enthaltenen Flüssigkeiten gegen den Durchgang der Electricität ersonnenen Apparats, welcher einen Rheostat mit flüssiger Säule zur Messung groſser Widerstände darstellt und dessen Construction und Anwendung näher beschrieben wird. Der beobachtete Leitungswiderstand wurde verglichen mit demjenigen derselben Flüssigkeit in einer Capillarröhre von bekannter Weite, und hieraus wurden die Dimensionen der Capillarzwischenräume abgeleitet, was nach diesem Verfahren bis für solche von nur einigen Zehntausentel eines Millimeters geschehen kann. Auf diese Weise wurde erkannt, daſs wenn die Weite der Capillarzwischenräume nur einige Hundertel eines Millimeters beträgt, die Reduction der meisten Metalle statthat; wenn sie dagegen nur einige Tausentel beträgt, Gold und Silber leicht, die anderen Metalle aber sehr langsam reducirt werden. Die in den beschriebenen Plattenapparaten sich bildenden metallischen Niederschläge üben einen solchen Druck aus, daſs, wenn die Bänder nicht reiſsen, Platten von 2^{mm} Dicke zerbrochen werden können. Hiernach läſst sich das Zerspringen oder Bersten von Felsen begreifen, in welchen sich in Folge von Infiltrationen Capillarwirkungen vollziehen. — Die Metallreductionen finden auch statt, wenn die beiden Lösungen durch Salzwasser oder durch mit Schwefel- oder Salpetersäure angesäuertes Wasser getrennt sind, was nicht ohne Interesse für die Physiologie ist. — Besondere Versuche lieſsen näher erkennen, daſs durch die besprochenen Capillarwirkungen Silber oder Gold von Kupfer, Kupfer von Eisen oder von einer Chromlösung u. s. w. getrennt werden kann. — Wenn man einen Papierstreifen mit einer sehr concentrirten Lösung von saurem schwefels. Eisen tränkt, welche nur Tausentel Kupfer enthält und die beiden Platten ohne die zugehörigen Stücke in eine Lösung von Einfach-Schwefelnatrium

Electrocapillarwirkungen.

Electrocapillarwirkungen.

taucht, so lagert sich nach und nach schwarzes Schwefeleisen auf dem Papier ab und auf diesem eine äufserst dünne Schicht von metallischem Kupfer, unter vollständiger Ausscheidung des letzteren. Das Kupfer wird nicht von dem Papier geliefert, denn die Resultate sind dieselben, wenn man dieses durch Asbest ersetzt. Ebenso konnte man sämmtliches Kupfer aus einer Chromchlorürlösung wie aus Kobalt- und Nickellösungen ausscheiden; aus letzteren konnten Kobalt und Nickel ebenfalls metallisch ausgeschieden und Nickel von Kobalt getrennt werden. — Durch Befeuchten des Papiers mit einer Lösung von doppelt-kohlens. Natron und Einsenken der Platten in eine Lösung von Chlorcalcium erhielt man rhomboëdrische Krystalle von kohlens. Kalk. Auf ähnliche Weise wurde chroms. Blei krystallisirt erhalten, auch basisch-chroms. Eisen und chroms. Silber wurden dargestellt (1). Hierbei, wie überhaupt bei der Umsetzung zweier Lösungen unter Bildung einer unlöslichen Verbindung findet keine Electricitätsentwickelung statt. — Weiter wurden Electrocapillarwirkungen hervorgebracht, indem der Papierstreifen ersetzt wurde durch Metallplatten, die mit einer befeuchteten unlöslichen Metallverbindung bedeckt waren. Wenn man feuchtes Zweifach-Schwefeleisen auf einer reinen Kupferplatte zwischen die zwei Glasplatten bringt und die Ränder verkittet, um Luftzutritt zu vermeiden, so wird das Schwefeleisen nach und nach zersetzt, metallisches Eisen lagert sich hier und da auf der Kupferplatte ab, während sich Schwefelkupfer bildet. Unter denselben Bedingungen erhält man mit einer Zinkplatte und frisch dargestelltem, mit destillirtem Wasser befeuchtetem Schwefelkupfer in einem Zeitraum von mindestens einem Jahr auf der Zinkplatte das Hydrat dieses Metalls in sehr feinen Nadeln und Halb-

(1) Vgl. über frühere Versuche Becquerel's, unlösliche Körper in krystallisirtem oder krystallinischem Zustand zu erhalten, Jahresber. f. 1867, 114.

Electrocapillarwirkungen.

Schwefelkupfer, vorausgesetzt, dafs das Wasser nicht verdampft. Mit einer Eisenplatte und grünem kohlens. Kupfer erhält man krystallisirtes Eisensesquioxyd, vielleicht sogar kohlens. Eisen und metallisches Kupfer. — Die Electrocapillarwirkungen können die Bildung verschiedener Producte, wie z. B. der Erdsilicate, zufolge langsamer Einwirkungen veranlassen. Läfst man auf die Oberfläche einer zwischen zwei Glasplatten befindlichen Gypsplatte langsam eine Lösung von kohlens. Kali fliefsen, so bilden sich nach und nach auf der Oberfläche des Gypses strahlige Gruppen von Krystallnadeln mit abgestumpften Spitzen von den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Apophyllits, des Doppelsilicats von Kali und Kalk. — Für die Zersetzung einer Metalllösung reicht es hin, wenn die Trennung von der Lösung des Schwefelalkalimetalls einfach durch einen Pfropf von Filtrirpapier bewerkstelligt wird, weil ein solcher eine Menge von Capillarräumen in sich schliefst, welche als Leiter dienen.

Becquerel theilt ferner Versuche mit, welche die Theorie der, Endosmose, Exosmose und Dialyse in sich begreifenden, Electrocapillarwirkungen anlangen, und leitet dieselben durch eine kurze Geschichte der drei genannten Erscheinungen ein. Er erinnert daran, dafs die electrischen Ströme wie physikalische Kräfte wirken für die Transportirung von festen Körpern und von Flüssigkeiten von einem Pol zum anderen und wie chemische Kräfte für deren Zersetzung. Becquerel begann damit, den electrischen Zustand einer ziemlich grofsen Zahl von Lösungen bei ihrer Berührung mit Wasser unter blofser Uebereinanderschichtung oder unter Trennung durch eine poröse Scheidewand zu untersuchen mit Hülfe eines Galvanometers von grofser Empfindlichkeit und unter Anwendung aller Vorsichtsmafsregeln, um die zur Ansammlung der Electricität angewandten Platinplatten vollständig zu depolarisiren. Ohne Mitwirkung dieser Platten und ohne Scheidewand giebt es keinen electrischen Strom; mit

Electrocapillarwirkungen.

Scheidewand und ohne Platten hat man Electrocapillarströme, vorausgesetzt, dafs die feuchten Wände der Poren die festen Leiter ersetzen hinsichtlich der Wiedervereinigung der zwei entwickelten Electricitäten. In diesem Fall ist die der positiven Lösung zugekehrte Seite der Scheidewand der negative, die entgegengesetzte der positive Pol. Becquerel fafst die Resultate Seiner bezüglichen Untersuchungen in folgenden Sätzen zusammen : 1) Der durch Berührung zweier verschiedenen, durch eine Scheidewand mit Capillarporen getrennten Lösungen erzeugte Electrocapillarstrom veranlafst Fortführung in zwei entgegengesetzten Richtungen, auf welche Endosmose und Exosmose zurückzuführen sind. Ueberwiegt die Fortführung in der Richtung des electrischen Stromes, so hat man Endosmose, im entgegengesetzten Fall Exosmose. Stehen die beiden Fortführungen im Gleichgewicht, so hat man weder Endosmose noch Exosmose, indem das Niveau der beiden Flüssigkeiten gleich bleibt, und dennoch findet eine Fortführung gelöster Substanzen statt. Der negative Pol ist die der positiven Flüssigkeit zugekehrte Scheidewandsfläche, die entgegengesetzte, die negative Flüssigkeit berührende Seite ist der positive Pol. 2) Wenn die beiden auf einander einwirkenden Lösungen einen Niederschlag hervorbringen, hat Endosmose nach den vorstehenden Grundsätzen statt. Der Niederschlag setzt sich gewöhnlich krystallinisch auf der positiven Seite der Scheidewand ab. 3) Bei der Erscheinung der Dialyse zwischen zwei Lösungen, von welchen die eine von alkalischer Beschaffenheit Kieselsäure, Thonerde u. s. w., die andere ein Metallsalz enthält, hat Endosmose statt; aber die durch den Strom fortgeführte Kieselsäure oder Thonerde u. s. w. durchdringt die Scheidewand und verbindet sich auf der negativen Seite mit dem Metalloxyd zu krystallinischem Doppel-Silicat oder -Aluminat oder zu einfachem Silicat oder Aluminat.

Becquerel bespricht ferner die Scheidewände, sowohl die organischen, animalischen oder vegetabilischen, als

auch die unorganischen, kieseligen oder thonigen. Je nach den Dimensionen der Poren des Pergamentpapiers oder der Membranen erhält man sehr verschiedene Wirkungen; Endosmose kann übergehen in Exosmose, Filtration und eine einfache Wirkung der Diffusion. Ein gleichförmiges Pergamentpapier ist aus s. g. Berzelius'schem Filtrirpapier zu bereiten. Scheidewände aus thierischer Kohle zeigen bemerkenswerthe Eigenthümlichkeiten. — Weiter wird der Einflufs färbender Materien abgehandelt, welche im Allgemeinen nicht leicht die Scheidewände durchbrechen.

Electrocapillarwirkungen.

Für die Erklärung der untersuchten Erscheinungen hat man nach Becquerel in Betracht zu ziehen: 1) die Affinitäten; 2) die Capillarität; 3) den Einflufs der Capillarzwischenräume auf die Erzeugung physikalisch und chemisch wirkender Electrocapillarströme, welche hervorgehen aus der Einwirkung der sich berührenden Flüssigkeiten auf einander und vielleicht auf die Scheidewände, ein Einflufs, welchen man bis jetzt nicht gekannt hatte und der häufig Oxydation, Reduction und Ausscheidung dieses oder jenes Elements u. s. w. bestimmt; vielleicht gründet sich hierauf die Wirkung der Gewebe.

Bildung von Oxyden, Oxydhydraten, Silicaten, Aluminaten durch electrocapillare Diffusionserscheinungen.

Becquerel (1) giebt im Anschlufs an vorstehende und frühere (2) Untersuchungen Mittheilungen über die electrocapillaren Diffusionserscheinungen, die Bildung von krystallisirten Oxyden, Oxydhydraten, Silicaten, Aluminaten, und die Diffusionswirkungen zwischen nicht mischbaren Flüssigkeiten. Der angewandte Apparat besteht aus einem eine Metalllösung enthaltenden Gefäfse, in welches das mit doppelt gelegtem, aus schwedischem Filtrirpapier bereitetem, Pergament verschlossene Ende einer Röhre oder einer weithalsigen Flasche eintaucht, welche eine alkalische Lösung enthält. Die beiden durch Vermittelung des

(1) Compt. rend. LXVII, 1081; Instit. 1868, 386; Zeitschr. Chem. 1869, 134. — (2) Jahresber. f. 1867, 111.

Bildung von Oxyden, Oxydhydraten, Silicaten, Aluminaten durch electrocapillare Diffusionserscheinungen.

Pergamentpapiers sich berührenden Flüssigkeiten erzeugen einen energischen electrocapillaren Strom, vorausgesetzt, dafs die electromotorische Kraft der beiden Flüssigkeiten sehr grofs ist. Bei Versuchen mit concentrirten Lösungen von Kaliumaluminat und Chromchlorid erhält man auf der die alkalische Lösung berührenden positiven Oberfläche kleine knollige Absätze oder krystallinische Blätter von Thonerdehydrat, und auf der negativen Oberfläche grüne durchscheinende krystallinisch aussehende Blätter von Chromoxydhydrat. Das Thonerdehydrat scheint, unter einem Mikroskop mit einem System Nichol'scher Prismen betrachtet, aus prismatischen, in Pyramiden auslaufenden Krystallen von doppelter Brechung zu bestehen. Es verliert bei beginnender Rothgluth sein Wasser und die Doppelbrechung unter Beibehaltung des krystallinischen Aussehens, hat die Zusammensetzung Al_2O_3HO und wird beim Behandeln mit siedender Schwefelsäure oder Salzsäure entwässert aber nicht gelöst, während siedende Kalilauge es löst. Es ist hart, ritzt aber nicht das Glas. Ersetzt man das Chromchlorid durch Salzsäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, so bilden sich ziemlich rasch auf der positiven Oberfläche durchscheinende krystallinisch aussehende Blätter von Al_2O_3 3 HO, welche dem Diaspor entsprechen. Bei Anwendung von Kupfernitrat statt des Chromchlorids erhält man in kurzer Zeit analoge Resultate, nur enthalten die Krystalle von blauem Kupferoxydhydrat häufig solche von Kupfersilicat. Diese Producte bilden sich besonders, wenn die beiden Lösungen concentrirt sind und kein Ueberschufs von Alkali auf der einen Seite und von Säure auf der anderen vorhanden ist. Will man bei diesen Versuchen langsamere Wirkungen haben, so mufs man mehrfache Lagen von Pergamentpapier anwenden. Becquerel erklärt diese Erscheinungen durch die Annahme, dafs in Folge des bei der Berührung der beiden Lösungen in den Zwischenräumen der Scheidewand entstehenden electrocapillaren Stromes die Lösungen electrochemisch zersetzt

Bildung von Oxyden, Oxydhydraten, Silicaten, Aluminaten durch electrocapillare Diffusionserscheinungen.

werden; in der alkalischen Lösung wird auf der mit ihr in Berührung stehenden positiven Oberfläche die Thonerde, welche die Rolle einer Säure spielt, abgeschieden, während das die Rolle einer Base spielende Chromoxyd auf der negativen Oberfläche sich absetzt, das Chlor aber an die positive Oberfläche wandert und sich mit dem Kali verbindet. Diese Erscheinungen unterscheiden sich von den von Fremy beobachteten Einwirkungen zweier Lösungen durch eine Scheidewand, wobei die gebildeten Producte einer langsamen doppelten Zersetzung entstammten. Bei Anwendung von Kaliumaluminat und Metallsalzlösungen findet keine Metallreduction statt, weil die electromotorische Kraft geringer ist als diejenige, welche die alkalischen Monosulfüre in Berührung mit sauren Lösungen geben. Lösungen von Zinkoxyd und Bleioxyd in Kali und Kupfernitrat geben ähnliche Erscheinungen, ebenso eine Lösung von Antimonchlorid und eine andere von Kaliumaluminat; die Oxyde scheiden sich krystallinisch ab, die in Kali gelösten auf der positiven, die mit Säure verbundenen auf der negativen Seite. Bei Anwendung von kiesels. Kali statt des Aluminats scheiden sich auf der positiven Oberfläche sehr durchsichtige, Glas ritzende, in Kali lösliche, nicht doppelt brechende Blätter von Kieselsäurehydrat ab, über welche sich allmälig undurchsichtige, von einer gewissen Dicke an nicht mehr zusammenhängende, sondern gallertartige Kieselsäure ablagert. Die dünne durchsichtige Schicht nimmt nach und nach ein opalisirendes Aussehen an, wird aber durch Eintauchen in Wasser wieder durchsichtig und hat Aehnlichkeit mit Ebelmen's Hydrophan. Bei gleichzeitiger Anwendung von Kupfernitrat scheidet sich auf der negativen Seite eine harte, das Glas aber nicht ritzende, blaue Kruste ab, aus welcher man durch Zerreiben und Waschen mit viel Wasser Krystallbruchstücke erhält, die in Form, Verhalten und Zusammensetzung mit dem Dioptas Uebereinstimmung zeigen. Eine Lösung von freiem Alkali statt eines alkalischen Salzes giebt auf der

Bildung von Oxyden, Oxydhydraten, Silicaten, Aluminaten durch electrocapillare Diffusionserscheinungen.

negativen Seite krystallisirtes Kupferoxydhydrat. Die besprochenen Wirkungen ändern sich je nachdem die Scheidewand mehr oder weniger mit Ausscheidungen überzogen ist und hören bei genügender Dicke der Kruste endlich ganz auf. — Führt man dieselben Versuche bei einer Temperatur von 50 bis 80° aus, so ist die Form der Ausscheidungen eine etwas andere. Taucht man die negative Platte einer Säule von fünf Kupfervitriolelementen in die Kaliumaluminatlösung und die positive in die Chromchloridlösung, so bildet sich in der ersteren überhaupt kein Niederschlag, während in der letzteren sich nicht nur auf der positiven Platte, sondern auch auf der Scheidewand Chromoxydhydrat absetzt. Wechselt man die Pole, so entsteht in der Chromlösung kein Niederschlag, während sich in der alkalischen Flüssigkeit Thonerdehydrat abscheidet.

Becquerel hat noch einen merkwürdigen Fall von Endosmose beobachtet, welcher bei der Berührung von Kalium-Aluminat oder -Silicat und Schwefelkohlenstoff mit und ohne Pergamentpapier eintritt. Ein durch doppelt gelegtes Pergamentpapier geschlossenes Gefäfs mit Schwefelkohlenstoff wurde in die Lösung von Kaliumaluminat eingetaucht, so dafs das Niveau beider Flüssigkeiten gleich hoch war. Allmälig drang die alkalische Lösung durch die Scheidewand und bildete durch Einwirkung auf den Schwefelkohlenstoff ein auf diesem schwimmendes Sulfocarbonat, während die Thonerde sich als krystallisirtes Hydrat mit 1 Aeq. Wasser auf der Scheidewand und an den Gefäfswänden absetzte. Dieselben Erscheinungen treten bei Weglassung der Scheidewand auf, wenn man die sich nicht mischenden Flüssigkeiten einfach auf einander schichtet.

Schliefslich erklärt Becquerel, dafs Er niemals einen electrischen Ursprung der Affinität behauptet habe; Electricität wie Wärme seien Wirkungen der Affinität und würden zu Ursachen chemischer Vorgänge.

Galvanischer Widerstand von Flüssigkeiten.

Paalzow (1) hat nach einer a. a. O. näher beschriebenen Methode die galvanischen Widerstände untersucht von wässerigen Lösungen von Schwefelsäure, Zink- und Kupfervitriol, schwefels. Magnesia und Salzsäure.

Zusammensetzung der Lösung	Temperatur	Widerstand im Vergleich mit Quecksilber
H_2SO_4	15°	96950
$H_2SO_4 + 14 H_2O$ . .	19	14157 } Minimum
$H_2SO_4 + 13 H_2O$ . .	22	13310 } Minimum
$H_2SO_4 + 499 H_2O$ . .	22	184773
$ZnSO_4 + 33 H_2O$.	23°	194400
$ZnSO_4 + 24 H_2O$ . .	"	191000 Minimum
$ZnSO_4 + 107 H_2O$.	"	354000
$CuSO_4 + 45 H_2O$.	22°	202410
$CuSO_4 + 105 H_2O$.	"	339341
$MgSO_4 + 34 H_2O$.	"	199180
$MgSO_4 + 107 H_2O$.	"	324600
$HCl + 15 H_2O$ . .	23°	13626
$HCl + 500 H_2O$ . .	"	86679

Bezüglich des Widerstandes von Gemischen zweier Flüssigkeiten überzeugte sich Paalzow durch besondere Versuche, dafs der Widerstand demjenigen der besser leitenden näher liegt. — Ein Zusammenhang zwischen Electricitäts- und Wärmeleitung besteht nicht, wie die in diesem Bericht S. 55 gegebene Zusammenstellung weiterer Versuchsergebnisse von Paalzow zeigt.

Electrolytisches Gesetz.

K. Lisenko (2) stellt Betrachtungen über Faraday's electrolytisches Gesetz an, deren Inhalt mit früheren von Salet (3) entwickelten Anschauungen zusammenfällt.

Wärmevorgänge bei der Electrolyse.

P. A. Favre (4) hat Seine (5) Untersuchungen über die Wärmevorgänge bei Zersetzungen im Kreise der galvanischen Säule fortgesetzt mit dem im früheren Bericht

(1) Berl. Acad. Ber. 1868, 486. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 282. — (3) Jahresber. f. 1867, 117. — (4) Compt. rend. LXVI, 252 (Pogg. Ann. CXXXV, 300), 470, 1231; LXVII, 1012; Phil. Mag. [4] XXXV, 289; XXXVIII, 310. — (5) Jahresber. f. 1866, 88.

Wärmevorgänge bei der Electrolyse.

erwähnten Apparat, dessen erstes Calorimeter die electrische Kette und den Rheostaten enthält, wenn man den letzteren einschaltet, um den Leitungswiderstand der Säule, des die Bussole enthaltenden Schliefsungsbogens und der Voltameter vernachlässigen zu können, und dessen zweites Calorimeter das Voltameter mit der zu zersetzenden Substanz einschliefst. Aufserdem kann man beliebig das Voltameter auch in eine der Muffeln des die Säule enthaltenden Calorimeters bringen, um die durch die Electrolyse entstandenen Wärmewirkungen unter beiden Umständen zu vergleichen. Wir können hier nicht eingehen auf die Einzelergebnisse der noch nicht abgeschlossenen umfassenden Untersuchung, die mitunter mit dem Einflufs von Nebenumständen sich näher befassen mufs, wie solche z. B. durch die ursprüngliche Beschaffenheit der Elemente und ihre eintretenden Veränderungen bedingt sind; sondern müssen uns auf kurze Anführung einiger Resultate und Gegenstände der Untersuchung beschränken. Als allgemeinste Folgerung stellt Favre den Satz auf: Die in den Volta'schen Elementen stattfindenden Phänomene und die im Schliefsungsbogen (*circuit interpolaire*) erzeugten Wirkungen lassen sich durch Berechnung der zerstörten lebendigen Kräfte und durch die entwickelte Bewegungsarbeit vollständig erklären. — Bei einer in das Calorimeter gebrachten Smee'schen Kette bleibt ein bedeutender Theil der durch die chemische Action entwickelten Wärme gezwungen in dem Calorimeter eingeschlossen und kann nicht in dem Schliefsungsbogen zur Ausübung einer nützlichen Arbeit verbraucht werden. Diese durch etwa 6000 Wärmeeinheiten ausgedrückte Wärmemenge, welche in der Säule verschlossen bleibt, wird erzeugt durch den Uebergang des Wasserstoffs aus dem Entstehungszustand in den gewöhnlichen Zustand. — Die Wärmemenge, welche man für die Arbeit der Orientirung der Molecule des Electrolyten reclamiren könnte, ist so gering, dafs man sie vernachlässigen kann. — Die Concentration der Flüssigkeiten, die Natur derselben und

der gegenseitige Abstand der in sie eingetauchten Metallplatten üben keinen beträchtlichen Einfluſs auf die Wärmevertheilung in der Kette aus und ändern daher auch nicht den Widerstand derselben sehr bedeutend ab. Die Gröſse der eingetauchten Platten scheint einen merklicheren Einfluſs zu haben. — Ferner hat Favre die Erscheinungen bei der Electrolyse von Jod-, Brom- und Chlorwasserstoff näher studirt und die Zahlenwerthe für die verschiedenen in Betracht kommenden Wärmemengen, für die gelieferten Wasserstoffvolume, für die Versuchsdauer und die Ablenkung der Tangentenbussole in Tabellen zusammengestellt.

Wärmevorgänge bei der Electrolyse.

Raoult (1) findet, daſs der Ueberschuſs der Wärme, welche ein Voltameter in dem ganzen Schlieſsungskreis verbraucht, über diejenige, welche sich bei der Wiedervereinigung der durch den Strom getrennten Bestandtheile entwickeln würde, mit steigender Temperatur abnimmt, so daſs in Voltametern, in denen sich Wasserstoff oder Sauerstoff entwickelt, dieser bei 100° noch übrige Wärmeüberschuſs, den man dem Uebergang des Gases aus dem Entstehungszustand in den gewöhnlichen Zustand zuschreiben darf, 2000 Wärmeeinheiten nur wenig überschreiten kann.

Einfluſs der Temperatur auf die Electrolyse.

E. Warburg (2) hat — ausgehend von der Beobachtung Geuther's (3), daſs bei der Electrolyse concentrirter Schwefelsäure sich anfänglich nur Wasserstoff- und Sauerstoffentwickelung zeige und erst nach einiger Zeit die Schwefelausscheidung beginne, und zwar jenes erste Stadium um so länger anhalte, je niedriger die Temperatur sei — gefunden, daſs eine verdünnte Schwefelsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur an der negativen Electrode nur Wasserstoff giebt, sich bei hinreichend erhöhter Temperatur wie concentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur

(1) Compt. rend. LXVI, 353; LXVII, 950, 1006. — (2) Pogg. Ann. CXXXV, 114. — (3) Jahresber. f. 1859, 83.

Einfluſs der Temperatur auf die Electrolyse.

verhalte, d. h. gar keinen Wasserstoff, sondern nur Schwefel an der negativen Electrode ausscheide; daſs bei gleicher Stromdichte diese mäſsig gut characterisirte Temperatur für verschiedene reine und blanke Metalle nahe gleich sei; daſs dagegen diese Temperatur viel niedriger sei für eine reine Electrode von fein vertheiltem Platin von gleicher Gröſse, wie für die übrigen Electroden. So z. B. lieferte bei Anwendung einer aus 300 Vol. käuflicher chemisch reiner Schwefelsäure und 200 Vol. Wasser bestehenden Säure von einem zwischen 190° und 220° liegenden Kochpunkt ein frisch platinirtes Platinblech als negative Electrode bis zu einer Temperatur von 80° die gleiche Wasserstoffmenge wie ein eingeschaltetes Voltameter, zwischen 80° und 90° nahm die Gasmenge ab, es schied sich Schwefel aus und das Gas roch nach Schwefelwasserstoff, bei 90° erhielt man fast nur Schwefel. Eine gleich groſse negative Electrode von blankem Platinblech gab noch bei 130° die gleiche Gasmenge wie das Voltameter, zwischen 130° und 140° eine kleinere nach Schwefelwasserstoff riechende Gasmenge nebst Schwefel und bei 140° nur Schwefel. Verdünntere Säuren erfordern eine höhere Temperatur zur Schwefelausscheidung, bis letztere bei einer aus gleichen Volumen Wasser und Säure bestehenden Flüssigkeit bei einer unter gewöhnlichem Druck erreichbaren Temperatur nicht mehr eintritt. — Angesäuerte Metalllösungen, wie Kupfervitriollösung zwischen Kupferelectroden, Goldchloridlösung zwischen Goldelectroden, Chlorbleilösung zwischen Bleielectroden, zeigen ganz entsprechend Abnahme der Wasserstoffentwickelung bei Temperaturerhöhung und beim Schwammigwerden der negativen Electroden.

Zersetzung im electrischen Flammenbogen.

F. P. Le Roux (1) hat gefunden, daſs die Oxyde der Erdmetalle und der alkalischen Erdmetalle durch den elec-

(1) Compt. rend. LXVI, 1150; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 567.

trischen Flammenbogen zersetzt werden, und erklärt hierdurch das schon von Davy beobachtete allmälige Verschwinden von Kalk, Magnesia und ähnlichen Oxyden im Flammenbogen. Hält man ein Kalk- oder selbst Kreidestäbchen durch eine leichte Feder in beständiger Berührung mit den beiden Kohlenspitzen, die sich geradezu eingraben, so bemerkt man vermittels eines schwarzen Glases, dafs der Bogen durch eine Art leuchtender Wolke ersetzt ist und dafs sich ein zuweilen sehr reichlicher weifslicher Rauch entwickelt, manchmal unter kleinen Explosionen. Das Spectroscop zeigt ein unterbrochenes Spectrum mit sehr glänzenden Linien, unter denen man die characteristichen Calciumlinien erkennt, die aber durch das intensive Licht viel zahlreicher, intensiver und besser begrenzt erscheinen. Strontian verhält sich entsprechend : das Licht färbt sich roth und das Spectrum zeigt die Strontiumlinien. Doch ist das weifse Licht vorwiegend, da das an einzelnen Stellen in Freiheit gesetzte Metall an anderen wieder in Oxyd übergeht, welches weifses Licht ausstrahlt. Le Roux läfst es unentschieden, ob hier eine electrochemische Zersetzung, oder eine Reduction durch die Kohle, oder endlich eine durch die hohe Temperatur veranlafste Dissociation, wie beim Erhitzen des Quecksilberoxyds, stattfindet.

Zersetzung im electrischen Flammenbogen.

Pincus (1) hat eine neue electrische Kette construirt, für welche der Electrolyt Chlorsilber ist. In einem Reagirgläschen von 7 bis 8 Zoll Länge und $^3/_4$ Zoll Weite, welches mit verdünnter Schwefelsäure oder einer Chlornatriumlösung zu $^4/_5$ gefüllt ist, taucht bis zum Boden ein fingerhutartiges kleines Gefäfs von dünnem chemisch reinem Silberblech, das etwa einen Quadratzoll Oberfläche bietet und Chlorsilber enthält. Ein durch Glas oder Guttapercha isolirter Leitungsdraht ist an das Silbergefäfs gelöthet und ragt durch den

Chlorsilberkette.

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 167; Berl. Acad. Ber. 1868, 347; Dingl. pol. J. CXC, 378; (Prioritätsansprüche : Compt. rend. LXVII, 1076).

Chlorsilber-kette. Kork aus dem Gläschen hervor. Ein Stückchen reines amalgamirtes Zink von beliebiger Form und von etwa ein Quadratzoll Oberfläche, an welchem ein durch eine Glasröhre sorgfältig isolirter kupferner Leitungsdraht angelöthet ist, taucht in die Erregungsflüssigkeit und läfst sich, da sein Leitungsdraht in dem Kork verschiebbar ist, leicht und beliebig dem Silber nähern oder von ihm entfernen und auch bis über die Oberfläche der Flüssigkeit in die Höhe ziehen. Eine beliebige Anzahl solcher hintereinander verbundenen Elemente in einem passenden Gestelle von Holz bildet die Batterie; drei bis vier reichen zur Wasserzersetzung aus. Durch die Anwendung des Chlorsilbers ist die Erzeugung starker constanter Ströme, ohne Zwischenzellen, ohne lästige Gasentwickelung und ohne Stoffvergeudung beim Nichtgebrauch erreicht. Paalzow (1) fand die electromotorische Kraft der neuen Säule gleich derjenigen der Daniell'schen. — Im Wesentlichen identisch mit der Pincus'schen ist eine von Warren de la Rue und Hugo Müller (2) beschriebene Volta'sche Säule. Es ist ebenfalls das electropositive Metall Zink, am besten in amalgamirtem Zustande, das negative Metall Silber und der Electrolyt festes Chlorsilber; das Ganze steht in einer Lösung von Chlornatrium (25^{gr} Kochsalz auf 1^{l} destillirtes Wasser) oder Chlorzink. Nur kommt das Chlorsilber in Gestalt eines gegossenen Cylinders zur Anwendung, durch welchen der Silberdraht als Axe hindurchgeht. Es mufs desshalb wegen der geringen Leitungsfähigkeit des Chlorsilbers für Electricität die Kette $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde geschlossen werden, um eine genügende Reduction der Oberfläche der Cylinder zu bewirken; dann dauert die Wirkung an, bis alles Silber-

(1) Vgl. Pogg. Ann. CXXXV, 496. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 480; Compt. rend. LXVII, 794; (Prioritätsansprüche : das. 1186); Instit. 1868, 358; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 276; Zeitschr. Chem. 1869, 247; Chem. News XVII, 81 (14. Febr. 1868) enthalten eine kurze Beschreibung der Construction.

chlorid zersetzt ist. Die electromotorische Kraft dieser Chlorsilberbatterie wurde auch von Matthiessen und Hockin ebenfalls ungefähr gleich derjenigen einer Daniell'schen gefunden (1).

Amalgamiren der Zinkcylinder.

A. v. Waltenhofen (2) macht in Folge einer Mittheilung von Demance (3) darauf aufmerksam, dafs er schon vor 6 Jahren (4) das Einbringen von Quecksilber in die Zinkzellen empfohlen habe. Solle die Entwickelung der Untersalpetersäure möglichst vermindert werden, so müssen sämmtliche Zinke, so lange die Batterie in Thätigkeit ist, in einen Vorrath von Quecksilber eintauchen, der den Boden der Zelle gröfstentheils bedeckt.

Abgeänderte Daniell'sche Kette.

F. Carré (5) hat den inneren Widerstand der Zink-Kupferkette unter Beibehaltung handlicher Dimensionen vermindert, so dafs in einer gegebenen Zeit hinreichend Zink aufgelöst wird, um electrisches Licht zu erzeugen. Die Scheidewand ist aus Pergamentpapier oder aus auf 230° erhitztem Eiweifspapier mit Gummilack gefertigt und auf ein nicht leitendes Näpfchen geklebt, welches auf einem Querkreuz des 0,6^{m} hohen Gefäfses von 0,12^{m} Durchmesser ruht. In ihr befindet sich ein Gerippe aus Holzstäbchen, auf einem hölzernen Boden und oben durch einen den äufseren Leitungsdraht aufnehmenden Kupferring vereinigt, und ferner die durch feste Krystalle von oben her beständig gesättigt erhaltene Kupfervitriollösung. Das Holzgerippe und der Kupferring sind mit einem Kupferfaden umflochten, der sich in drei Minuten ersetzen läfst, wenn er mit ausgeschiedenem Kupfer überladen ist. Aufsen befindet sich das Zink und eine angesäuerte, $^{1}/_{10}$ Volum einer con-

(1) Nach der vorliegenden Literatur sind in der Anwendung des Chlorsilbers als Electrolyts Warren de la Rue und H. Müller unzweifelhaft um mehrere Monate Pincus zuvorgekommen. *A. N.* — (2) J. pr. Chem. CLXXXVIII, 282. — (3) Jahresber. f. 1867, 119. — (4) J. pr. Chem. CLXIV, 427. — (5) Compt. rend. LXVI, 612.

Abgeänderte Daniell'sche Kette.

centrirten Salmiaklösung enthaltende Zinksulfatlösung, von der wegen wachsender Concentration von Zeit zu Zeit ein Theil durch Wasser ersetzt wird.

Boulay (1) ändert die Daniell'sche Säule dahin ab, dafs 1) das Kupfersulfat mit seinem Volum Salpeter gemischt ist, wodurch die Bildung des gewöhnlich an dem Kupferpol sich absetzenden Metallschwammes verhütet wird, und dafs 2) das Seesalz, welches das Zink angreifen soll, mit 30 Gewichtsprocenten Schwefelblumen gemischt ist, welche die Reduction des Kupfersulfats auf dem Zink verhindern.

Verbesserte Grove'sche Kette.

J. C. Poggendorff (2) beschreibt eine verbesserte Construction der Grove'schen Kette, welche die durch die nicht recht solide Befestigung der Platinplatte an der kupfernen Verbindungsklemme mitgeführten Uebelstände vermeidet. Der Thoncylinder ist durch einen übergreifenden Deckel aus Serpentin verschlossen. Durch ein Loch in der Mitte des Deckels geht anschliefsend ein Platindraht, der unten breitgeschlagen, aufgeschnitten und fest mit der in ihn eingeklemmten Platinplatte vernietet ist, während er oben mit einem Schraubengewinde versehen ist, welches in das kupferne Verbindungsstück hineinragt. Zugleich geht er durch eine kleine, an der Unterseite des Deckels befindliche Schraubenmutter aus dickem Platinblech, so dafs durch gleichzeitiges Anziehen dieser Mutter und des Verbindungsstückes ein ganz fester Verschlufs des Loches bewirkt wird, ohne dafs irgend ein Kitt nöthig wäre. Um die Oberfläche des Platins zu vergröfsern ist dasselbe aus zwei C-förmig gekrümmten, an ihren convexen Seiten aneinander genieteten Platten zusammengesetzt. Durch die Gestalt des übergreifenden Serpentindeckels bekommt nicht nur die Platinplatte eine unverrückbare Stellung in dem Thoncylin-

(1) Compt. rend. LXVI, 846. — (2) Pogg. Ann. CXXXIV, 478; Berl. Acad. Ber. 1868, 347.

der, sondern auch dieser wiederum eine solche in dem Zinkcylinder.

Verbesserte Grove'sche Kette.

G. W. Wigner (1) hat zunächst den inneren Leitungswiderstand der Grove'schen Batterie vermindert durch möglichst festes Aufschrauben der dicker gewählten Platinplatte auf die glatt gefeilte obere Fläche des Zinkes und durch näheres Zusammenbringen des Zinkes und Platins Behufs Verringerung der Dicke der zwischen ihnen befindlichen Flüssigkeitsschicht, so daſs das Zink öfter in unmittelbare Berührung mit der weiſsen porösen Zelle von gleichförmig enger Textur kam. Ferner wurde das Zink fortwährend amalgamirt erhalten durch Einbringen einer kleinen Menge Quecksilber (2) auf den Boden der Zelle, welches zugleich die Verbindung der zwei getrennten Stücke Zink vermittelte, von welchen das eine gebogene das Platin trägt, das andere flache ohne Störung der angrenzenden Zellen herausgenommen werden kann. Die Beständigkeit der Batterie wurde erhöht durch gröſsere Dimensionen der Auſsenzellen und durch eine stärkere Salpetersäure von 1,54 spec. Gew. Die benutzte Schwefelsäure ist verdünnt in dem ungefähren Verhältniſs von 1 : 6. Eine besondere Hebervorrichtung dient zur bequemeren Füllung der Zellen.

Abgeänderte Meidinger'sche Kette.

Pincus (3) ändert die Meidinger'schen Elemente dahin ab, daſs er kreisrunde horizontal übereinander liegende Metallplatten statt des Cylinders anwendet. In das umgebende Glasgefäſs wird die Bittersalzlösung eingefüllt und in einen Cylinder, dessen enger unten in eine ziemlich feine Oeffnung auslaufender Hals durch Oeffnungen inmitten der Zink- und Kupferplatte hindurchgeht, werden Kupfervitriolstücke eingebracht, wodurch sich der Raum unter der Kupferplatte bald mit Kupfersalz sättigt und sich

(1) Phil. Mag. XXXV, 448. — (2) Vgl. diesen Bericht S. 97. — (3) Dingl. pol. J. CXC, 376.

oberhalb der Kupferplatte eine scharfe Scheidungslinie mit der oberen farblosen Flüssigkeit bildet. Auch läſst sich das Glasgefäſs für das Kupfersalz ganz entbehren, indem man durch die Oeffnung im Zink von Zeit zu Zeit Kupfervitriolkrystalle auf die untere Platte wirft.

Neue electrische Kette.

J. Ney (1) empfiehlt als billig und leicht transportabel ein Element bestehend 1) aus einem mit einer Salmiaklösung, oder für den Transport mit salmiakdurchdrängtem Sand, gefüllten Gefäſse, und 2) aus einer porösen Zelle mit kohlens. Kupferoxyd in Gestalt des billigen Malachits, in welches eine Kupferplatte eintaucht. Bei geschlossener Kette wird der Salmiak zerlegt, die Salzsäure geht an den Zinkpol, das Ammoniak an das Kupfer und löst das kohlens. Kupferoxyd, das dann reducirt wird.

Savary (2) construirt eine voltaische Säule in der Weise, daſs einerseits gewöhnliches Zink in eine gesättigte Seesalzlösung, und daſs andererseits ein mehrmals mit Kupferdraht umwickeltes Stück Kokskohle in ein poröses Gefäſs taucht, welches Salzwasser und zertheilten Schwefel enthält. Die Intensität soll fast so groſs wie bei der Kupfervitriolsäule sein.

Anwendung zerkleinerter Koks bei electrischen Ketten.

A. Gaiffe (3) schloſs, daſs die gröblich zerkleinerten Koks, welche die Kohle in der Säule von Leclanché umgeben, beträchtlich die Oberfläche vermehren und theilweise sehr nahe dem porösen Gefäſse bringen, und wandte dieselben mit gutem Erfolge auch bei anderen Säulen von groſsem innerem Widerstand an, wie bei der Bleisulfat-Batterie und bei derjenigen mit schwefels. Quecksilberoxydul.

Neue Erregungsflüssigkeit.

Delaurier (4) empfiehlt zur Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniaksulfat folgende neue Erregungs-

(1) Compt. rend. LXVII, 727; Dingl. pol. J. CXC, 375. — (2) Compt. rend. LXVI, 829. — (3) Compt. rend. LXVII, 459. — (4) Compt. rend. LXVII, 529.

flüssigkeit für electrische Säulen : 20 Gew.-Thl. Eisenprotosulfat werden unter möglichstem Luftabschlufs in 36 Thl. Wasser gelöst, dann nach und nach unter Umrühren 7 Thl. Schwefelsäurehydrat und hierauf gleicherweise 1 Th. Salpetersäuremonohydrat zugefügt. Diese Flüssigkeit greift Eisen, Zink und andere Metalle an ohne Entwickelung weder von Wasserstoff noch von Stickoxyd.

Neues Voltameter und Voltastat.

Fr. Guthrie (1) hat die Abbildung und Beschreibung einer in den Schliefsungsbogen einzuschaltenden Vorrichtung gegeben, welche einem gewissen Theil des electrischen Stromes den Durchgang gestattet und zugleich dessen Menge mifst.

Thermo-Rheometer.

J. Jamin (2) beschreibt ein Thermo-Rheometer, welches als Rheostat, Galvanometer und Messer electromotorischer Kräfte dient und allein von den verschiedenen Instrumenten eben so wohl für Inductionsströme wie für gewöhnliche Ströme anwendbar ist. Dasselbe stellt ein Wasserthermometer dar, dessen aus einer langen verticalen Röhre von dünnem Glas bestehendes Gefäfs oben in eine getheilte Röhre ausläuft, die von oben nach unten zurückgekrümmt ist und bis in einen Becher geht, in welchen man zur Füllung des Instruments Wasser bringt. Der untere Theil des Gefäfses steht in Verbindung mit einem Quecksilberbehälter von der Einrichtung desjenigen des Fortin'schen Barometers. Man kann also das Quecksilber erhöhen und erniedrigen um einen an einer Scale abzulesenden Betrag, wodurch die Wassermenge des Gefäfses vermindert oder vermehrt wird, bei deren alleiniger Erwärmung man das äufserste Ende in der Röhre fortrücken sieht. Die Empfindlichkeit des Thermometers ändert sich mit der Höhe des Quecksilbers nach einem einfachen, durch Rechnung oder Beobachtung abzuleitenden

(1) Phil. Mag. [4] XXXV, may 1868; N. Arch. ph. nat. XXXII, 314. — (2) Compt. rend. LXVII, 35.

Thermo-Rheometer.

Gesetz. Ein sehr feiner Platinfaden ist in dem Gefäfs von der Spitze bis in den Quecksilberbehälter gespannt und seine im Glas eingeschmolzenen Enden stehen mit den Polen einer Säule in Verbindung. Derselbe läfst den Strom ohne Widerstand durch das Quecksilber, setzt ihm aber im Wasser einen Widerstand x entgegen, wodurch eine nur auf das Wasserthermometer einwirkende Wärmemenge entwickelt wird, da sie sich wegen der geringen Leitfähigkeit der Flüssigkeit nicht von oben nach unten zu dem Metall fortpflanzen kann. Durch Heben und Senken des Quecksilbers kann nach Belieben die Länge und somit der Widerstand x des Platinfadens verändert werden. Die beim Durchgang eines Stroms entwickelte Wärme kann durch das Product des Wassergewichts in die Temperaturerhöhung gemessen werden. Nach dem bekannten Zusammenhang zwischen Wärmeentwickelung, Leitungswiderstand und Intensität kann das Instrument als Galvanometer dienen. Endlich läfst sich aus zwei Wärmebestimmungen bei verschiedenem Leitungswiderstand die electromotorische Kraft und der Widerstand einer Säule ableiten. Das Gesagte erleidet auch Anwendung auf Inductionsströme, da die Summe der beobachteten Wärmeentwickelungen, unabhängig von der Richtung der Ströme und ihren Unterbrechungen, proportional ist dem Quadrat der in Bewegung gesetzten Electricitätsmenge. — A. Gaiffe (1) beschreibt ebenfalls ein Thermorheometer, das ein Quecksilberthermometer darstellt, an dessen langem Gefäfs von nur 2,5^{mm} innerem Durchmesser oben und unten je ein Platindraht von gleichem Durchmesser eingeschmolzen ist vermittels einer besonderen Glasart von gleicher Wärmeausdehnung wie das Platin.

Magnetismus chemischer Verbindungen.

G. Wiedemann (2) hat Seine (3) Untersuchungen

(1) Compt. rend. LXVII, 345. — (2) Pogg. Ann. CXXXV, 177; Berl. Acad. Ber. 1868, Juli; Zeitschr. Chem. 1869, 239; N. Arch. ph. nat. XXXIII, 232; Phil. Mag. [4] XXXVII, 314; Compt. rend. LXVII, 833. — (3) Jahresber. f. 1865, 97.

Magnetismus chemischer Verbindungen.

über den Magnetismus der chemischen Verbindungen fortgesetzt. Bei der sehr grofsen Zahl der Einzelversuche müssen wir uns damit begnügen, die von Wiedemann aus denselben abgeleiteten allgemeineren Ergebnisse aufzuführen : 1) Der Atommagnetismus, d. h. der durch die magnetisirende Kraft *Eins* erregte temporäre Magnetismus je eines Atoms der Verbindungen, ist für ähnlich constituirte Sauerstoff- und Haloïdsalze der magnetischen Metalle annähernd gleich, wie diefs früher für die Salze des Eisens, Kobalts, Nickels, Mangans und Chroms, und neuerdings für die Salze des Cers, Didyms und Kupfers sich ergeben hat. 2) Nahezu gleichen Atommagnetismus besitzen auch die Oxydhydrate der betreffenden magnetischen Metalle. 3) Der Atommagnetismus der magnetischen Metalle und der dieselben enthaltenden Atomgruppen bleibt constant beim Uebertritt aus einer binären Verbindung in eine andere ähnlich constituirte bei Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft, so dafs der Atommagnetismus der binären Verbindungen sich in diesem Sinne aus dem Atommagnetismus ihrer Bestandtheile in ihrem jedesmaligen Zustande durch einfache Addition ergiebt. 4) In den Doppelcyanüren der magnetischen Metalle ist dabei der Magnetismus des mit den cyanhaltigen Atomgruppen (z. B. Cy + $^1/_2$ MeCy und Cy + $Me_{2/3}$Cy) verbundenen Metallatoms derselbe, wie in den einfachen Salzen, während die cyanhaltigen Atomgruppen, obgleich sie ein magnetisches Metall enthalten, einen viel geringeren Magnetismus oder sogar Diamagnetismus besitzen. Der Atommagnetismus des Kaliumeisencyanids steht dabei in der Mitte zwischen den Atommagnetismen der entsprechenden Mangan- und Kobaltsalze, entsprechend dem Verhalten der Oxydulsalze derselben Metalle. Gegen die Magnetismen der letzteren sind die Atommagnetismen der drei Cyanide um gleich viel verringert. 5) Das magnetische Verhalten der oxals. Doppelsalze des Eisenoxyduls und Eisenoxyds beweist, entgegengesetzt den davon abweichenden Hypothesen, dafs diese

Magnetismus chemischer Verbindungen.

Salze auch in festem Zustande eine ganz ähnliche Constitution haben, wie die übrigen Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze. 6) Dagegen besitzt das colloïde* Eisenoxyd einen nur etwa 0,21 mal so grofsen Atommagnetismus wie die Eisenoxydsalze und das Eisenoxydhydrat, so dafs in ihm also die magnetische Atomgruppe wesentlich andere Eigenschaften zeigt. 7) Während das magnetische Verhalten der ammoniakalischen Kupfer- und Nickelverbindungen, mit Rücksicht auf den Einflufs der Dichtigkeitsveränderungen, sich als nahezu das gleiche ergiebt, wie das der übrigen Sauerstoff- und Haloïdsalze, also in beiden Salzreihen die magnetischen Atomgruppen wesentlich dieselben sind, zeigen die sehr schwachen Magnetismen der Purpureo- und Luteokobaltiakverbindungen ihre von der Constitution der einfacheren Salze wesentlich abweichenden Atomgruppirungen. 8) Bei bedeutenden Aenderungen der Dichtigkeit kann sich in einzelnen Fällen der Magnetismus der Verbindungen in festem Zustande von dem Magnetismus derselben Verbindungen in der Lösung wesentlich unterscheiden, so z. B. bei dem Kupferbromid, Kobaltchlorür u. s. f. 9) Die Oxyde der magnetischen Metalle sind viel schwächer magnetisch als ihre Oxydhydrate und Salze; doch ist noch nicht mit Sicherheit festzustellen, inwieweit dieser Unterschied auf Aenderungen der Dichtigkeit oder Verschiedenheit der Atomgruppirung zurückzuführen ist. 10) Die Schwefelverbindungen der magnetischen Metalle sind meist sehr viel schwächer magnetisch als die ihnen entsprechenden Salze. 11) Zwei einfache diamagnetische Elemente (Brom und Kupfer) können eine magnetische Verbindung liefern, während umgekehrt ein magnetisches Element bei seiner Verbindung mit einem fast indifferenten oder schwach diamagnetischen Radical (Schwefel, Cyan in den Doppelcyanüren) seinen Magnetismus verlieren kann.

Polarmagnetismus einer Schwefel- und einer Sauerstoffverbindung des Eisens.

Sidot (1) hatte gefunden (2), dafs mehrere Proben

(1) Compt. rend. LXVII, 175. — (2) Vgl. diesen Bericht bei „Eisen".

von Pyrit, welche durch Ueberleiten eines Schwefelwasserstoffstromes über magnetisches Eisenoxyd erhalten waren, magnetische Polarität zeigten, und zwar der Art, daſs die Richtung der Polaraxe mit der magnetischen Erdaxe in Beziehung stand. Erhitzte Er nun Colcothar in einem Platinschiffchen, das sich in einer parallel zur Declinationsnadel in einem Ofen ohne Eisen liegenden unschmelzbaren Thonröhre befand, unter Ueberleiten eines Luftstroms eine Stunde lang zur hellen Rothgluth, so erhielt Er ein dichtes metallgraues Oxyd (Fe_3O_4?), dessen dem Nordpol der Erde zugekehrtes Ende einen entgegengesetzten Pol besaſs. Nimmt man das Erhitzen in einem Platintiegel vor, so zeigt der obere Theil einen dem Erdsüdpol, der untere einen dem Erdnordpol entgegengesetzten Pol, und zwar scheint in der die Form des Tiegels besitzenden Masse die Magnetaxe eine der Inclinationsnadel im Moment des Erkaltens parallele Richtung zu besitzen. Man darf die Temperatur nicht bis zur Schmelzung steigern, denn sonst erhält man nicht mehr polares, sondern nur stark magnetisches Oxyd. Erhitzt man in einer vertical stehenden Thonröhre gerolltes Eisenblech von 1^{mm} Dicke in einem raschen Luftstrom mehrere Stunden zur hellen Rothgluth, so erhält man stark polarmagnetische Eisenoxydröhren. Erhitzt man eine solche, aber umgekehrte Röhre nur eine Stunde lang, so findet man nach dem Erkalten auch die Pole umgekehrt. Schlieſslich macht Sidot auf die Bedeutung der mitgetheilten Thatsachen für die Betrachtung des Polarmagnetismus der natürlichen Mineralien aufmerksam.

Polarmagnetismus einer Schwefel- und einer Sauerstoffverbindung des Eisens.

C. Graebe und C. Liebermann (1) weisen darauf hin, daſs in gefärbten organischen Verbindungen die Sauerstoff- und Stickstoffatome in einer innigeren Verbindung unter sich enthalten sind als in den farblosen. So

Abhängigkeit der Färbung von der Constitution.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 106.

Abhängigkeit der Färbung von der Constitution.

werden das Chinon und seine zahlreichen Substitutionsproducte, wie auch die Chinone des Naphtalins (Chloroxynaphtalinsäure u. s. w.) und die des Anthracens (Farbstoffe des Krapps u. s. w.) ausnahmslos durch Reductionsmittel in farblose Oxyverbindungen übergeführt, indem, wie bei der Bildung von Hydrochinon aus Chinon, die beiden unter sich verbundenen Sauerstoffatome auseinander gerissen und die freiwerdenden Valenzen durch Wasserstoff ersetzt werden. In derselben Weise wie die Sauerstoffatome im Chinon verhalten sich zwei Stickstoffatome in verschiedenen gefärbten Verbindungen : aus dem Triamidophenol entsteht, indem nach Wegnahme zweier Wasserstoffatome sich zwei Stickstoffatome unter sich verbinden, das blau gefärbte Diimidoamidophenol (1); das farblose Hydrazobenzol geht durch Wasserstoffverlust in das gelbrothe Azobenzol über; die gleiche Beziehung besteht zwischen Leukanilin- und Rosanilinsalzen, wie auch zwischen Indigweiſs und Indigblau.

Chromometrie der Oberflächenfarben.

A. Müller (2) macht Mittheilungen über Chromometrie der Oberflächenfarben insbesondere des Golds, des Grüngolds Au_3Ag und Rothgolds $AuCu_3$ durch absorbirende Complementation (3).

Einfarbiges Licht.

Um einfarbiges Licht zu erhalten umgiebt H. Morton (4) die zu benutzenden Brenner unten mit einem Mantel von weiter Oeffnung, der gegenüber sich ein durch Dampf oder comprimirte Luft in Betrieb gesetzter Zerstäuber (*atomiser, pulverisateur*) befindet. Dadurch wird ein Schaum der färbenden Lösung der die Brenner speisenden Luft beigemischt und die intensive Färbung der Flammen leicht und sicher erreicht. Der Uebergang von einer Flamme zur anderen läſst sich einfach durch

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 625. — (2) J. pr. Chem. CIV, 1. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1866, 75; f. 1865, 15, 688; f. 1863, 663; f. 1855, 768; f. 1853, 703. — (4) Chem. News XVII, 231.

Uebertragung der Röhre des Stäubers aus einer Lösung in eine andere bewerkstelligen. Wird nicht zerstreutes, sondern concentrirtes einfarbiges Licht erfordert, so läſst sich wenigstens gelbes erhalten, indem man in dem Gas-Mikroskop oder Polariscop einen Stab von Natronglas statt des gewöhnlichen Kalkcylinders so einsetzt, daſs nur die gelben Strahlen des erhitzten Glases die Linsen erreichen. Mit einem Spectroscop läſst sich auf diese Weise die Natriumlinie für eine Zuhörerschaft von 500 Personen sichtbar auf einen Schirm projiciren.

Künstliche Leuchtsteine.

A. Forster (1) giebt die Resultate von nahezu 500 Versuchen, welche Derselbe zur Ermittelung der günstigsten Verhältnisse für die Darstellung künstlicher Leuchtsteine angestellt hat. Die schönsten Leuchtsteine wurden stets aus Strontian- und Barytpräparaten erhalten, während die bisher mit besonderer Vorliebe verwendeten Kalkpräparate meist ungenügende Resultate gaben. Gerade die Strontianverbinduugen liefern Leuchtsteine von allen Farben mit alleiniger Ausnahme schön rother; diese sowie auch solche von goldgelber Farbe erhält man besser aus Barytpräparaten. Forster beschreibt näher die Darstellung von Leuchtsteinen aus unterschwefligs. Strontian, Baryt oder Kalk; aus schwefligs. Strontian, Baryt oder Kalk; aus schwefels. Strontian, Baryt oder Kalk vermittels Reduction durch Wasserstoff oder durch Holzkohle; aus kohlens. oder caustischem Strontian, Baryt oder Kalk mit Schwefel und aus oxals. Strontian und Schwefel. Derselbe glühte im Platintiegel erst kurze Zeit sehr gelinde, steigerte dann die Flamme zu ihrer gröſsten Höhe und wandte schlieſslich noch kurze Zeit das Gebläse an. Die fertigen Leuchtsteine wurden sorgsam vor der Einwirkung feuchter Luft geschützt in ausgetrockneten Röhren von möglichst weiſsem Glas und mittlerer Wanddicke aufbewahrt, welche

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 94, 228.

Künstliche Leuchtsteine.

ungefähr 15^{mm} lang waren und einen inneren Durchmesser von 10^{mm} hatten. Forster betrachtet das Magnesiumlicht nur als ein recht gutes Ersatzmittel für Sonnenlicht, da man im Allgemeinen erwarten dürfe, dafs jede Lichtquelle, welche kräftige chemische Wirkungen ausübt, auch gut Phosphorescenz erregend wirkt, kein derartiges künstliches Licht aber so äufserst leicht herzustellen sei wie Magnesiumlicht. Nach einem angestellten Versuche dürfe es scheinen, dafs ein insolirter Leuchtstein, welcher im Dunkeln aufbewahrt wird, die Fähigkeit durch Erwärmen leuchtend zu werden nicht in ungeschwächtem Grade beliebig lange behalte.

Chemische Wirkungen des Lichts.

Tyndall (1) hat Untersuchungen begonnen über chemische Reactionen durch Licht und bis jetzt am umfassendsten die Erscheinungen beschrieben, welche beim Durchgang von electrischem und Sonnenlicht durch die Dämpfe von Amylnitrit eintreten. An einem Ende einer 2,8 Fufs langen Glasröhre von 2,5 Zoll innerem Durchmesser wurde eine electrische Lampe angebracht, so dafs die Axe der Glasröhre und diejenige der damit parallelen Strahlen zusammenfielen. Es waren ferner Vorrichtungen getroffen, dafs in die vermittels einer Luftpumpe entleerte Röhre der Dampf eingeführt wurde durch einen Strom reiner trockener Luft, welcher die betreffende Flüssigkeit durchstrich und sich mit dem Dampf derselben belud. Füllt man die Röhre im Dunkeln oder im zerstreuten Tageslicht, welches für sich keine Wirkung erkennen läfst, mit einer Mischung des Dampfes von Amylnitrit (Siedepunkt 91° bis 96°) mit Luft, so zeigt sich beim Durchsenden des electrischen Lichtes vor Verlauf einer Secunde eine durch kleine flüssige Kügelchen gebildete Wolke, welche bei fortdauernder Einwirkung des Lichtes

(1) Chem. News XVIII, 266; Lond. R. Soc. Proc. XVII, 92; N. Arch. ph. nat. XXXIII, 317.

Chemische Wirkungen des Lichts.

dichter wird. Die Wirkung ist die gleiche, wenn die Dämpfe durch trockenen Wasserstoff oder Sauerstoff oder wenn die reinen Flüssigkeitsdämpfe unvermischt eingebracht werden, und hat mithin ihren Sitz in dem Dampf selbst. Der angewandte Lichtstrahl war vollkommen kalt und ging vorher durch eine Alaunlösung und eine doppelt convexe Linse der Lampe; doch zeigte ein nicht in dieser Weise gesiebter Lichtstrahl dieselben Erscheinungen, und es scheinen also die dunkelen Wärmestrahlen für das Resultat nicht in's Spiel zu kommen. Indem Tyndall die nähere Untersuchung der Zersetzungsproducte den Chemikern überläfst, nimmt Er an, dafs das Amylnitritmolecul durch den Anstofs gewisser Wellen des Lichtstrahls zersetzt wird unter Bildung von Stickoxyd und anderer Producte, unter welchen sich wahrscheinlich auch das wegen seiner geringeren Flüchtigkeit nicht im Dampfzustande verbleibende Amylnitrat befindet. Die braunen Dämpfe der salpetrigen Säure wurden mit der Wolke sich mischend beobachtet. Die siebende Wirkung des Dampfes im vorderen Theil der Röhre vermindert die chemische Einwirkung auf die hinteren Theile. Ein durch eine Planconvexlinse durch die Versuchsröhre gesandter schmaler Kegel von Sonnenlicht wirkt in gleicher Weise. Geht der weifse Strahl, welcher die besagten Wirkungen hervorbringt, vorher durch ein rothes Glas, so wird seine Wirkung bedeutend abgeschwächt, ebenso beim Durchgang durch verschiedene Proben von gelbem Glas. Setzt man vor der Entfernung des rothen oder gelben Glases ein blaues ein und zieht dann das erstere hinweg, so vermehrt sich der Niederschlag längs des blauen Strahls. Es sind daher in diesem Falle die Strahlen von gröfserer Brechbarkeit die chemisch wirksameren. Unter der Voraussetzung, dafs dieselben Farben von der Flüssigkeit wie von dem Flüssigkeitsdampf absorbirt werden, ergiebt sich dieses Verhalten als nothwendig aus der Farbe des flüssigen Nitrits, einem schwachen aber deutlichen Gelb, welches besagt, dafs die

Chemische Wirkungen des Lichts.

gelben Strahlen am meisten frei durchgelassen werden, und ferner aus dem Umstand, daſs nur der absorbirte Theil eines Strahles chemisch wirkt : Blau, die Complementärfarbe zu Gelb, wird in vorliegendem Falle absorbirt und daher die kräftigere Wirkung der blauen Strahlen. Eine Lösung von gelbem Kaliumchromat, deren Farbe sich derjenigen des Amylnitrits am meisten nähern läſst, hielt noch in höherem Grade die chemischen Strahlen auf, als gelbes oder rothes Glas. Von allen Substanzen hält aber am besten das flüssige Nitrit selbst die Strahlen zurück, welche auf seinen Dampf wirken. Eine Schicht von $^1/_8$ Zoll Dicke, welche kaum die Intensität des Lichtes beeinfluſste, reichte aus für die Absorption der ganzen chemischen Kraft des concentrirten electrischen Lichtes. Tyndall schlieſst aus dieser identischen Absorption des flüssigen und dampfförmigen Anylnitrits sowie besonders auch aus der besprochenen chemischen Zersetzung, daſs nicht das Molecul als Ganzes, sondern die es zusammensetzenden Atome das Licht absorbiren, die lebendige Kraft der aufgehaltenen Wellen aufnehmen. Wird die Versuchsröhre durch sehr verdünnten Amylnitritdampf gefüllt, so tritt erst nach einigen Secunden sichtbare Wirkung ein, die dann langsam fortschreitet. War dabei das Licht sehr stark, so erscheint die Wolke milchig blau; dagegen ist bei mäſsiger Stärke das Blau rein und tief. Tyndall vermuthet, daſs der Wasserdampf der Luft in ähnlicher Weise bei seiner Condensation zu flüssigen Theilchen von unendlicher Kleinheit ebenfalls die blaue Färbung bewirken könne. Auf *Allyljodid* (Siedepunkt 101° C.) wirkt das concentrirte electrische Licht ebenfalls schnell und stark ein : die ganze Wolke drehte sich rund um die Axe der zersetzenden Strahlen und bei passender Beschaffenheit des Lichtes kam die Purpurfarbe des Jods in der Versuchsröhre sehr stark zum Vorschein. Bei *Isopropyljodid* beginnt die Wolkenbildung erst nach einigen Minuten und wächst dann in Dichte und Schönheit mit andauernder Einwirkung des

Lichtes. *Brom-*, *Chlor-* und *Jodwasserstoff* wurden ebenfalls untersucht, nachdem ein ihre wässerigen Lösungen durchstreichender Luftstrom sie in die Versuchsröhre eingebracht hatte. Die Bewegungen und Formen der entstehenden Wolken beschreibt Tyndall näher, hat aber bis jetzt die näheren Bedingungen noch nicht bestimmt und so auch die trockenen Säuren noch nicht untersucht.

Bestimmung chemischer Lichtstärke.

H. Vogel (1) hat die Einrichtung und Anwendung eines zunächst für photographische Zwecke berechneten Photometers zur Bestimmung der chemischen Lichtstärke beschrieben. Dasselbe besteht aus einer halbdurchsichtigen Papierscale, deren Durchsichtigkeit von einem Ende nach dem anderen hin gradweise abnimmt, und aus einem lichtempfindlichen, wochenlang haltbaren Chromatpapier (durch Eintauchen von photographischem Rohpapier in eine Lösung von 1 Thl. Kaliumbichromat in 30 Th. Wasser und nachfolgendes Trocknen hergestellt), welches unter dieser Scale in ähnlicher Weise dem Lichte ausgesetzt wird, wie ein Stück Silberpapier unter einem Negativ, wodurch die Bräunung von dem dünnen nach dem dicken Ende der Scale um so rascher fortschreitet, je stärker das Licht ist. Um diesen Fortschritt der Lichtwirkung zu erkennen, sind auf der Scale schwarze Zahlen und Zeichen aufgedruckt, welche das Licht nicht durchlassen, und daher, wenn das Chromatpapier ringsum afficirt ist, weiſs auf braunem Grunde sichtbar werden.

Beziehungen zwischen Brechungsexponenten und Dichte.

A. Wüllner (2) hat bei dem groſsen Interesse, welches die Frage nach dem Zusammenhange von Brechungsexponenten und Dichte (3), oder nach der Abhängigkeit

(1) Pogg. Ann. CXXXIV, 146; Zeitschr. Chem. 1868, 497; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 226; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1868, 62. — (2) Pogg. Ann. CXXXIII, 1; im Ausz. Ann. chim. phys. [4] XIV, 498. — (3) In der Einleitung giebt Wüllner eine kurze Uebersicht über die in dieser Richtung vorliegenden Arbeiten der letzten Jahre und insbesondere einige kritische Bemerkungen zu den Untersuchungen von Schrauf.

Beziehungen zwischen Brechungsexponenten und Dichte.

der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes von der Körperdichte hat, eine beträchtliche Zahl von Messungen mitgetheilt, welche den Beweis liefern, dafs die Aenderungen der Brechungsexponenten den Dichtigkeitsänderungen allerdings sehr nahe proportional sind, dafs die Abweichungen indefs doch die Beobachtungsfehler überschreiten. Das Gesetz der Proportionalität dieser Aenderungen sei angenähert richtig wie das Mariotte'sche, könne aber wie dieses nicht angewandt werden, wo es sich um vollständige Genauigkeit handelt. Zur Prüfung der fraglichen Beziehung wandte Wüllner Flüssigkeiten an, da bei diesen die Aenderung der Brechungsexponenten bei Aenderung der Dichte am gröfsten ist und da diese eine zweifache Prüfung gestatten, einmal indem man ihre Temperatur ändert, und dann dadurch, dafs man Mischungen verschiedener Flüssigkeiten herstellt und die Brechungsexponenten der Gemische mit denen der Bestandtheile vergleicht, wie diefs schon Landolt (1) gethan hat. Die Brechungsexponenten wurden mit einem vortrefflichen Meyerstein'schen Spectrometer gemessen und die Methode der kleinsten Ablenkung benutzt. Als Lichtquelle diente eine Geifsler'sche Wasserstoffröhre, deren Spectrum mit seinen drei hellen Streifen α, β, γ, wie Plücker sie genannt hat, ein unübertreffliches Mittel zu optischen Messungen liefert. Um die Abhängigkeit der Brechungsexponenten von der Temperatur darzustellen, wurden mit Benutzung sämmtlicher beobachteten Werthe — die wegen ihrer allzugrofsen, 19 Tabellen füllenden Anzahl hier nicht aufgeführt werden können — Interpolationsformeln berechnet. Diese Interpolationsformeln geben die beobachteten Brechungsexponenten mit einer solchen Genauigkeit wieder, dafs Wüllner statt der beobachteten die berechneten Werthe benutzt. Aus den mitgetheilten Zahlen ergiebt

(1) Vgl. Jahresber. f. 1864, 105.

Beziehungen zwischen Brechungsexponenten und Dichte.

sich zunächst, dafs die Brechungsexponenten der Flüssigkeiten ziemlich rasch mit der Temperatur abnehmen, und zwar innerhalb der angewandten Temperaturgrenzen der Temperaturzunahme proportional. Ferner nehmen die Brechungsexponenten der stärker brechbaren Strahlen rascher ab als die der weniger brechbaren. Diese Abnahme der Dispersion ist für die verschiedenen Substanzen eine verschiedene und ist im Allgemeinen um so stärker, je stärker die Brechungsexponenten selbst abnehmen. Diese Sätze ergeben sich schon aus den früheren Versuchen, besonders von Dale und Gladstone und von Landolt. Wenn überhaupt eine allgemeine Beziehung zwischen Brechungsexponenten und Körperdichte derart besteht, dafs die Aenderungen der Brechungsexponenten und Körperdichten einander proportional sein sollen, so kann diese Beziehung nur bestehen für den von der Wellenlänge unabhängigen Theil des Brechungsexponenten, da die Brechungsexponenten selbst sich in verschiedener Weise ändern. Wüllner hat deshalb aus den beobachteten Werthen n den von der Wellenlänge unabhängigen Theil A berechnet nach der Cauchy'schen Dispersionsformel $n = A + \frac{B}{\lambda_2} + \frac{C}{\lambda_4}$ und von dieser, wo es ausreichte, nur die zwei ersten Glieder genommen. In folgender Tabelle sind nun die Gleichungen mitgetheilt, welche den Quotienten $\frac{A-1}{D}$ innerhalb der beobachteten Temperaturgrenzen darstellen, um zu prüfen, ob dieser Quotient allgemein constant ist oder nicht. Die Beobachtungstemperaturen gehen nur für den Schwefelkohlenstoff unter 12°, nämlich bis auf 7° herunter, bewegen sich meistens bis gegen 30° und erreichen nur bei conc. Chlorzinklösung 40°. Da die Dichtigkeit des Wassers auch innerhalb der angewandten Temperaturgrenzen sich nicht durch eine lineare Gleichung darstellen läfst, so ist auch der Werth des Quotienten nicht wie für die nachstehenden Körper darstellbar.

Beziehungen zwischen Brechungsexponenten und Dichte.

Die nicht unbeträchtliche Abnahme desselben zeigen aber folgende Werthe, für welche die Dichtigkeiten nach Kopp benutzt wurden :

	T =	10°	15°	20°	30°
Wasser	$\frac{A-1}{D}$ =	0,325156	0,324848	0,324635	0,322456

Substanzen	$\frac{A-1}{D}$	D
Glycerin *a* *)	0,35978—0,0000301 T	1,23454—0,000630 T
3,7 „ 1 Wasser . .	0,35187—0,0000290 T	1,18598—0,000557 T
1 „ 1 „ . .	0,34224—0,0000283 T	1,11500—0,000444 T
0,5 „ 1 „ . .	0,33651—0,0000275 T	1,07549—0,000365 T
Glycerin *b* **) . . .	0,36325—0,0000310 T	1,25073—0,000635 T
4 „ 1 Alkohol .	0,37955—0,0000337 T	1,14155—0,000660 T
2 „ 1 „ .	0,39041—0,0000168 T	1,07420—0,000725 T
0,998 „ 1 „ .	0,40425—0,0000223 T	0,99748—0,000750 T
0,4997 „ 1 „ .	0,41640—0,0000165 T	0,93710—0,000805 T
Alkohol . .	0,44396—0,0000082 T	0,81281—0,000850 T
Conc. Chlorzinklösung .	0,25126+0,0000028 T	1,96816—0,001153 T
3,997 „ 1 Wasser	0,26579—0,0000003 T	1,68519—0,000992 T
1,996 „ 1 „	0,27670—0,0000079 T	1,52457—0,000882 T
0,9998 „ 1 „	0,28881—0,0000144 T	1,36623—0,000793 T
Schwefelkohlenstoff . .	0,46496—0,0000424 T	1,29366—0,001506 T
3,955 „ 1 Alkohol	0,45809—0,0000149 T	1,14913—0,001373 T
2,12836 „ 1 „	0,45461—0,0000049 T	1,08013—0,001294 T
1,03111 „ 1 „	0,45127—0,0000121 T	0,99533—0,001178 T
Alkohol . .	0,44405—0,0000147 T	0,81328—0,000850 T

*) Dieses Glycerin a war nicht wasserfrei, aber vollkommen wasserklar. — **) Glycerin b besafs einen geringeren Wassergehalt als das vorhergehende, war zähflüssig und schwach gelblich gefärbt.

Diese Zahlen liefern den deutlichsten Beweis, dafs zwischen den Brechungsexponenten keine der bisher mehrfach angenommenen einfachen Beziehungen besteht. Die Brechungsexponenten nehmen im Allgemeinen mit steigender Temperatur rascher ab als die Dichtigkeiten, es kommen aber auch Fälle vor, wo die Abnahmen der Brechungsexponenten und Dichtigkeiten einander proportional sind, und solche, wo die Brechungsexponenten langsamer abnehmen als die Dichtigkeiten. Der Quotient $\frac{A-1}{D}$ zeigt sich entsprechend den Versuchen von Dale und Glad-

Beziehungen zwischen Brechungsexponenten und Dichte.

stone (1), von Landolt (2) und von Kettler sehr annähernd, in manchen Fällen völlig constant; innerhalb eines Temperaturintervalls von etwa 30° erstreckt sich die Veränderlichkeit im Allgemeinen nicht auf die dritte Decimale. Dagegen ist das Newton'sche Brechungsvermögen $\frac{A^2-1}{D}$ auch nicht annähernd constant zu setzen, wie sich unmittelbar daraus ergiebt, daſs $\frac{A^2-1}{D} = (A+1) \cdot \frac{A-1}{D}$. — Da also die Aenderungen der Brechungsexponenten und Dichten einander nicht strenge proportional sind, so folgt eigentlich schon, daſs bei den Gemischen von Flüssigkeiten die Beziehungen, welche man, gestützt auf die Constanz eines der erwähnten Verhältnisse, zwischen den Brechungsexponenten der Bestandtheile und denen des Gemisches abgeleitet hat, nicht gültig sein können, daſs also für Flüssigkeiten weder die Gleichung

$$\frac{A^2-1}{D} \cdot P = \frac{a_1^2-1}{d_1} \cdot p_1 + \frac{a_2^2-1}{d_2} \cdot p_2 + \cdots,$$

noch auch die derselben nachgebildete

$$\frac{A-1}{D} \cdot P = \frac{a_1-1}{d_1} \cdot p_1 + \frac{a_2-1}{d_2} \cdot p_2 + \cdots,$$

worin A, a_1, a_2 die constanten Glieder der Dispersionsformel für das Gemische und die Bestandtheile, P, p_1, p_2 die Gewichte, D, d_1, d_2 die Dichtigkeiten bedeuten, strenge richtig sein kann. Da aber die Beziehung, auf welche letztere Gleichung gestützt ist, der Wahrheit sehr nahe kommt, so hat Wüllner die Werthe von A, welche sich aus letzterer Gleichung für die in obiger Tabelle verzeichneten Gemische ergeben, mit den aus der Beobachtung sich ableitenden noch näher verglichen. Wüllner kommt so zu dem Resultat, daſs auch der Quotient $\frac{A-1}{D}$ nicht vollständig constant ist, weder wenn man die Dichtigkeit

(1) Jahresber. f. 1863, 98. — (2) Jahresber. f. 1864, 102.

einer Flüssigkeit durch Erwärmung, noch auch wenn man sie durch Mischung mit einer anderen Flüssigkeit ändert. Nach beiden Vergleichungen sind aber die Abweichungen im Allgemeinen nur so gering, daſs, wenn man bei Brechungsexponenten und Dichten nur 3 bis 4 Decimalen in Betracht zieht, der besagte Quotient als constant angesehen werden kann, weshalb alle die Schlüsse, welche Landolt (1) in seinen Untersuchungen auf die Constanz dieses Quotienten aufgebaut hat, ihre Gültigkeit behaupten.

Brechungsvermögen.

A. Schrauf (2) hat Gründe für (3) das Newton'sche Brechungsvermögen $M = \frac{n^2 - 1}{d}$, worin n (4) den Brechungsexponenten und d die Dichte bezeichnet, aufgeführt. Nachdem Derselbe bezüglich der Aenderung dieses Brechungsvermögens mit der Temperatur u. A. auf die Thatsache hingewiesen hat, daſs beim Calcit der eine Brechungsexponent mit der Temperaturerhöhung abnimmt, während der andere zunimmt, der Einfluſs der Wärme also durch die innere axialverschiedene Gruppirung der Atome wesentlich bedingt sei, führt Er als Stütze des Newton'schen Brechungsvermögens die bei Stoffen analoger Bildungsweise sich zeigende Proportionalität der Newton'schen Refractionsäquivalente (5) und der specifischen Volumen auf, welche in nachfolgender Tabelle, in der die Refractionsäquivalente M auf die Dichte der Luft als Einheit, die specifischen Volumen auf die Dichte des Wassers als Einheit sich beziehen, in die Identität der Zahlen übergeht (6) :

(1) Jahresber. f. 1864, 101. — (2) Pogg. Ann. CXXXIII, 479. — (3) Vgl. den vorhergehenden Artikel. — (4) n hat die Bedeutung wie A im vorhergehenden Artikel. — (5) Refractionsäquivalentproduct aus dem Brechungsvermögen in das Atomgewicht. — (6) Vgl. Schrauf: Ueber die gesetzmäſsigen Beziehungen der Atomvolumina und Refractionsäquivalente, Wien. Acad. Ber. 1866, LIV (zweite Abth.), 344.

Brechungsvermögen.

		M	sp. Vol.
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	0,0855	85,4
Valeriansäure	$C_5H_{10}O_2$	0,1333	131,2
Oenanthylsäure	$C_7H_{14}O_2$	0,1810	173,6
Aldehyd	C_2H_4O	0,0545	56,0
Buttersäure	$C_4H_8O_2$	0,1093	107,8
Aceton	C_3H_6O	0,0774	77,3
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	0,1568	148,7
Valeral	$C_5H_{10}O$	0,1248	120,3
Valerians. Amyl	$C_{10}H_{20}O_2$	0,2494	244,1
Essigs. Aethyl	$C_4H_8O_2$	0,1077	107,5
Kohlens. Aethyl	$C_5H_{10}O_3$	0,1382	138,8
Anhydr. Essigsäure	$C_4H_6O_3$	0,1101	110,1
Methylalkohol	CH_4O	0,0387	40,8
Aethylalkohol	C_2H_6O	0,0617	61,8
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	0,1307	128,8

Zur ferneren Begründung der Beibehaltung des Newton'schen Refractionsäquivalentes vergleicht Schrauf weit auseinanderstehende Modificationen von Grundstoffen :

		$M = \frac{n^2-1}{d}$	$m = \frac{n-1}{d}$
Kohlenstoff	Diamant	0,001820	0,000529
	Anthracit	0,001829	0,000664
Schwefel	dampff.	0,000492	0,000246
	fest	0,002017	0,000659
Phosphor	dampff.	0,000626	0,000313
	fest	0,002437	0,000784
Arsen	dampff.	0,000217	0,000108
	fest	0,000650	0,000247

Das nach Schrauf für alle physikalischen Eigenschaften der Grundstoffe allgemein gültige Gesetz einfacher Multiplicatoren zeigt sich nur bei den Newton'schen Brechungsvermögen, wie auch aus folgender Zusammenstellung hervorgeht :

Brechungs-vermögen.

	$M = \frac{n^2-1}{d}$			$M = \frac{n^2-1}{d}$	
Θ	= 0,000489	(1)	As_g	= 0,000216	(1)
S_g	= 0,000492	(1)	N	= 0,000596	(3)
Se	= 0,001589	(3)	P_g	= 0,000602	(3)
S_f	= 0,002016	(4)	As_f	= 0,000641	(3)
Al	= 0,000846	(1)	Sn	= 0,000652	(1)
Zr	= 0,000854	(1)	Si	= 0,001247	(2)
Bl	= 0,001640	(2)	Ti	= 0,002520	(4)
Tl	= 0,000324	(2)	Ba	= 0,000332	(2)
K	= 0,000483	(3)	Pb	= 0,000479	(3)
Na	= 0,000670	(4)	Ca	= 0,000664	(4)
Li	= 0,001646	(10)	Mg	= 0,001290	(8)

Im Gegensatz zu dieser Reihenfolge von M zeigen die Refractionsvermögen $\left(\frac{n-1}{D}\right)$ (1) keinen solchen gesetzmäfsigen Gang der Werthe, wie die nachstehenden von Haagen gegebenen Zahlen beweisen:

	$m = \frac{n-1}{D}$		$m = \frac{n-1}{D}$
Sauerstoff	0,1813	Phosphor	0,4710
Schwefel	0,4606	Arsen	0,2510

Refractions-äquivalente der Metalle und des Wasserstoffs.

J. H. Gladstone (2) hat Versuche ausgeführt zur Bestimmung des Refractionsäquivalents $P \cdot \frac{\mu-1}{d}$ (3) der Metalle und zur Beantwortung der Frage, ob irgend Elementen mehr als ein bestimmtes Refractionsäquivalent zukomme. Da sich die Brechungsindices der Metalle wegen der Undurchsichtigkeit derselben nicht unmittelbar bestimmen lassen, so wurde ein Aequivalent eines Salzes in n Aequivalenten Wasser gelöst, Brechungsindex und Dichte der Lösung bestimmt, daraus das Refractionsäquivalent berechnet und von diesem das nfache Refractionsäquivalent des Wassers für die Linie A des Sonnenspectrums abgezählt; es blieb dann das Refractionsäquivalent des gelösten Salzes.

(1) D bezieht sich auf die Dichte des Wassers als Einheit. — (2) Phil. Mag. [4] XXXVI, 311; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 439. — (3) P = chemisches Aequivalentgewicht, μ = Brechungsindex, d = Dichte.

Refractions-Äquivalente der Metalle und des Wasserstoffs.

Dafs dieses die von der chemischen Verbindung auf das Licht ausgeübte Wirkung darstellt, findet seine Stütze in folgenden Erwägungen : 1) In den wenigen Fällen, in welchen man, wie bei Natriumchlorid und Zucker, das Refractionsäquivalent sowohl für den festen als für den gelösten Zustand bestimmen konnte, wurde es als das nämliche gefunden. 2) Lösungen verschiedener organischer Substanzen, wie der Ameisen- und der Citronensäure, ergeben das theoretische Aequivalent dieser Substanzen. 3) Das Refractionsäquivalent eines Salzes scheint dasselbe zu sein sowohl in wässeriger wie in alkoholischer Lösung. 4) Das Refractionsäquivalent eines Salzes in Lösung bleibt unverändert bei Aenderung der Menge des Lösungswassers. 5) Die für die gelösten Salze berechneten Zahlen zeigen solche Beziehungen, dafs man sie als abhängig betrachten mufs einerseits von dem Metall und andererseits von der mit diesem verbundenen Substanz. Von der diefs nachweisenden langen Reihe von Versuchsergebnissen führt Gladstone vorläufig nur diejenigen für die Salze des Kaliums und Natriums und für die entsprechenden Wasserstoffverbindungen auf :

Gelöste Verbindungen	Allgemeine Formel	Refractionsäquivalente			Unterschied zwischen Kalium- und Natriumverbindung	Unterschied zwischen Kalium- und Wasserstoffverbindung
		Kaliumverbindung	Natriumverbindung	Wasserstoffverbindung		
Chloride . .	MCl	18,44	15,11	14,44	3,3	4,0
Bromide . . .	MBr	25,34	21,70	20,63	3,6	4,7
Jodide . . .	MJ	35,33	31,59	31,17	3,7	4,2
Cyanide . . .	MNC	17,12	—	—	—	—
Sulfocyanide .	MSNC	33,40	—	—	—	—
Nitrate . . .	MNO_3	21,80	18,66	17,24	3,1	4,5
Metaphosphate	MPO_3	—	19,48	18,68	—	—
Hydrate . . .	MHO	12,82	9,21	5,95	3,6	6,8
Alkoholate . .	MC_2H_5O	27,68	24,28	20,89	3,4	6,8
Formiate . .	$MCHO_2$	19,93	16,03	13,40	3,9	6,5
Acetate . . .	$MC_2H_3O_2$	27,65	24,05	21,20	3,6	6,5
Tartrate . . .	$M_2C_4H_4O_6$	57,60	50,39	45,18	3,6	6,2
Carbonate . .	M_2CO_3	34,93	28,55	—	3,2	—
Sulfate . . .	M_2SO_4	30,55	26,20	22,45	2,2	4,1
Bichromate .	$M_2Cr_2O_7$	79,9	72,9	—	3,5	—
Hypophosphite	MPH_2O_2	26,94	20,93	—	3,0	—

Refractionsäquivalente der Metalle und des Wasserstoffs.

Da die Refractionsäquivalente der Natriumverbindungen stets um eine zwischen 3,0 und 3,9 schwankende Zahl geringer sind als diejenigen der entsprechenden Kaliumverbindungen, so ist der Schlufs gestattet, dafs der electronegative Bestandtheil dieselbe Wirkung auf das Licht hat, mit welchem Metall er auch vereinigt ist, und dafs das Refractionsäquivalent des Kaliums dasjenige des Natriums um ungefähr 3,4 übertrifft. Zieht man von dem Refractionsäquivalent der Kaliumsalze die schon bekannten (1) Refractionsäquivalente der übrigen Bestandtheile ab, so erhält man im Mittel als Refractionsäquivalent des Kaliums die Zahl 8,0 und mithin als dasjenige des Natriums 8,0 — 3,4 = 4,6. Während dem Wasserstoff in organischen Verbindungen und im Wasser das Refractionsäquivalent 1,3 zugeschrieben wird, deutet die letzte Verticalreihe für Wasserstoff in Mineralsäuren auf die Zahl 3,7. — Unter Zugrundelegung des Werths 8,0 für Kalium und nach Untersuchung von 2 oder mehreren Salzen eines jeden Metalls wurden folgende Werthe abgeleitet :

Metall	Chemisches Aequivalent	Refractionsäquivalent	Specifisches Brechungsvermögen
Kalium	39	8,0	0,205
Natrium	23	4,6	0,200
Lithium	7	3,9	0,557
Magnesium	12	3,7	0,308
Baryum	68,5	7,8	0,114
Strontium	43,8	6,5	0,148
Calcium	20	5,2	0,260
Zink	32,6	4,8	0,147
Nickel	29,5	5,1	0,173
Kobalt	29,4	5,2	0,177
Blei	103,5	12,1	0,117
Quecksilber . . .	100	9,8	0,098
Ammonium . . .	18	11,4	0,633

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 100.

Brechungsquotienten des Sylvins.

G. Tschermak (1) hat für mehrere Linien des durch directes Sonnenlicht hervorgebrachten Spectrums die Brechungsquotienten eines grofsen und klaren Stücks Sylvin (Chlorkalium) bestimmt, welches dem von Ihm bei Kalusz im östlichen Galizien im Salzthon aufgefundenen Lager entstammte. Folgende Zusammenstellung giebt für die übergeschriebenen Spectrallinien die zugehörigen Brechungsquotienten als Mittel zweier Beobachtungsreihen :

B	C	D	E	E_b	F	G
1,48609	1,48727	1,49044	1,49463	1,49546	1,49846	1,50572

Der Brechungsquotient und die Dispersion des Sylvins sind kleiner als die entsprechenden, von Baden-Powell beobachteten, Constanten des Steinsalzes:

	Sylvin	Steinsalz
n_b =	1,48609	1,5403
n_g =	1,50572	1,5622

Brechungsindices und Dispersion mit Wasser gemischter Schwefelsäure.

Van der Willigen (2) hat in einer ausführlichen Abhandlung über die Brechungsindices und die Dispersion von Mischungen von Schwefelsäure und Wasser Versuche mitgetheilt, aus welchen sich folgende allgemeine Beziehungen ergeben : Der Brechungsindex wächst mit dem Schwefelsäuregehalt, wie vorauszusehen war, da die Schwefelsäure das Licht stärker bricht als Wasser, und ferner wird das Spectrum mit wachsendem Schwefelsäuregehalt breiter. Für die Brechungsindices und für die Breite des Spectrums besteht ein Maximum, welches nicht mit dem Maximum des Schwefelsäuregehalts zusammenfällt. Dasselbe liegt für den Brechungsindex bei einem Gehalt von zwischen 81,41 und 85,98 pC. Schwefelsäure, so dafs es wahrscheinlich mit 84,5 pC. zusammenfällt und demnach dem krystallisationsfähigen zweiten Schwefelsäurehydrat $SO_3 + 2\,HO$

(1) Wien. Acad. Ber. LVIII (zweite Abth.), 144. — (2) Arch. néerland. III, 122.

entspräche. Das Maximum der Breite des Spectrums fällt zwischen dieselben Grenzen, nähert sich aber wahrscheinlich mehr dem Gehalt von 81,41 pC.

Dispersion von Gasen.

Croullebois (1) hat die Farbenzerstreuung von Gasen und Dämpfen nach der Interferenzmethode auf zwei verschiedene Arten ermittelt, wobei die Interferenzfranzen vermittels Billet'scher (2) Halblinsen erzeugt wurden. Nachstehende Tabelle enthält die Versuchswerthe :

Substanz	Brechungsindices n			
	mittlerer	für die Linie C	für die Linie E	für die Linie G
Luft	1,0002944	1,0002575	1,0003042	1,0003157
Kohlensäure . .	1,000449	1,000395	1,000456	1,000496
Sauerstoff . . .	1,0002719	1,000255	1,000294	1,000300
Wasserstoff . . .	1,000138	1,000129	1,000140	1,000153
Stickstoff . . .	1,0003019	1,000258	1,000302	1,000321
Chlor	1,000774	1,000699	1,000792	1,000840
Cyan	1,000829	1,000804	1,000834	1,000895
Schwefelwasserstoff	1,000639	1,000599	1,000647	1,000691
Ammoniak . . .	1,000390	1,000374	1,000399	1,000444
Kohlenoxyd . .	1,000344	1,000301	1,000350	1,000391
Aethylen . . .	1,000669	1,000652	1,000694	1,000702
Sumpfgas . . .	1,000449	1,000412	1,000471	1,000502
Schwefelkohlenstoffdampf	1,001592	1,001489	1,001609	1,001795

Dispersion für Luft $= n_g - n_e = 0{,}0000115$, $n_g - n_c = 0{,}0000582$

" " Kohlensäure $= n_g - n_e = 0{,}000014$, $n_g - n_c = 0{,}000115$

" " Schwefelkohlenstoff $= n_g - n_e = 0{,}000186$, $n_g - n_c = 0{,}000306$

u. s. w.

Dispersion der Luft.

Montigny (3) hat durch Messungen an den Luftspectren des Sterns Fomalhaut von mehr als 86° Zenithdistanz die Brechungsindices des rothen, des grün-blauen und des äufsersten blauen Strahls bestimmt für den Uebergang aus dem leeren Raum in die Luft, und mit Hülfe der

(1) Compt. rend. LXVII, 692. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1855, 115. — (3) Instit. 1868, 139.

Formel von Cauchy (1), deren Constanten er aus diesen Seinen Beobachtungen ableitete, die Brechungsindices für den orangen, den gelb-grünen und den äufsersten violetten Strahl berechnet, indem Er für die Wellenlängen einerseits die Messungen von Mascart, andererseits diejenigen von Fraunhofer zu Grunde legte :

Dispersion der Luft.

Brechungsindices der atmosphärischen Luft für die hauptsächlichsten Strahlen :

Linien und Strahlen	Abgeleitet aus der Beobachtung	Berechnet nach den Wellenlängenmessungen von	
		Mascart	Fraunhofer
Linie B oder rother Strahl . . .	1,00029242	1,00029344	1,00029345
„ C „ mittlerer rother Strahl	—	1,00029363	1,00029365
„ D „ oranger Strahl . .	—	1,00029416	1,00029417
Mittlerer Strahl	1,00029438	—	—
Linie E oder gelbgrüner Strahl . .	—	1,00029484	1,00029485
„ F „ blauer Strahl . . .	1,00029530	1,00029544	1,00029545
„ G „ indigblauer Strahl .	1,00029654	—	—
„ H „ äufserster violetter Strahl	—	1,00029745	1,00029751

Hiernach wäre das Dispersionsvermögen der Luft 0,013 oder halb so grofs als dasjenige des Steinsalzes. — Montigny erörtert ferner den Einflufs des Dispersionsvermögens der Luft für die Berechnung der genauen Stellung verschieden gefärbter Sterne.

(1) In einfachster Form $n = a + \frac{b}{l^2}$, worin l die einem gefärbten Strahl entsprechende Wellenlänge, a und b für die nämliche Substanz Constanten bezeichnen. Im vorliegenden Fall kommt aber die dem leeren Raume, dem freien Aether, entsprechende Wellenlänge λ zur Geltung. Da aber $\frac{\lambda}{l} = n$, so wäre streng genommen die Gleichung dritten Grades $n^3 - an^2 = \frac{b}{l^2}$ für die Rechnung anzuwenden, doch kann man sich zur Vereinfachung der letzteren darauf beschränken, die der Luft entsprechenden Wellenlängen l auf den leeren Raum zu reduciren durch Multiplication mit demjenigen Index der ersten Verticalreihe, welcher sich dem gesuchten Index je am meisten nähert.

Künstliches Spectrum mit einer Fraunhofer'schen Linie.

Läfst man, nach A. Wüllner (1), durch eine Geifsler'sche Spectralröhre der gewöhnlichen Form mit Hülfe der Holtz'schen Maschine in rascher Folge die Entladungen einer Leydener Flasche von etwa ein Quadratfufs innerer Belegung bei sehr kleiner Schlagweite hindurchgehen, während die Röhre vor dem Spalte eines Spectrometers sich befindet, so sieht man zunächst das Spectrum des in der Röhre eingeschlossenen Gases, wie beim Durchgang eines kräftigen Inductionsstroms. Vergröfsert man die Schlagweite nur wenig, so tritt zu dem Spectrum des Gases die Natriumlinie, wie sie sich auch zeigt, wenn man bei Anwendung des Inductionsstroms den vor dem Spalt befindlichen capillaren Theil des Spectralrohrs erhitzt. Die Natriumlinie ist bei passend gewählter Schlagweite so hell, dafs sie die Linien des Gasspectrums, etwa des Wasserstoffs, wenn man eine Wasserstoffspectralröhre genommen, an Intensität weit übertrifft. Vergröfsert man die Schlagweite um ein Geringes, so treten noch die hellen Linien des Calciumspectrums hinzu in gröfster Schönheit und Schärfe. Geht man dann über die Schlagweite, die dieses Spectrum geliefert hat, noch hinaus, so ändert sich die ganze Erscheinung. Die Lichtlinie in der Spectralröhre wird von blendender Helligkeit, so dafs sie selbst bei Tageslicht betrachtet ein langandauerndes Nachbild im Auge liefert. Im Spectrometer zeigt diese Lichtlinie ein bedeutend helles continuirliches Spectrum, in welchem jedoch die Stelle der Natriumlinie vollständig dunkel erscheint. Dafs diese *eine* dunkle Linie gerade so entsteht, wie nach Kirchhoff die Fraunhofer'schen des Sonnenspectrums, ergiebt sich deutlich durch eine Betrachtung der Röhre nach dem Versuche : Die Innenwand des capillaren Rohrs zeigt sich nämlich dann durch losgerissene Glassplitter sehr stark corrodirt, so dafs nach öfterer Wie-

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 174; im Ausz. Chem. News XIX, 40.

derholung des Versuchs das Glas vollständig matt geworden ist. Diese Glassplitter, welche jeder Entladungsschlag losreifst, kommen durch denselben zu lebhaftestem Glühen und das Licht dieser glühenden festen Theile liefert das blendende continuirliche Spectrum. Diese festen Theile glühen nun aber in einer Atmosphäre von Natriumdampf und dieser hält dasselbe Licht, welches man vor dem Losreifsen der festen Theile beobachtete, in sich zurück; es bildet sich in Folge dessen dort, wo dieses Licht im Spectrum sein müfste, eine dunkle Stelle. Die ebenfalls zu erwartenden dunklen Linien des Calciums und diejenigen des Gases konnten nicht wahrgenommen werden.

Künstliches Spectrum mit einer Fraunhofer'schen Linie.

Verschiedene Spectren des-selben Gases.

A. Wüllner (1) hat aufser dem aus einzelnen hellen Linien bestehenden Spectrum zweiter Ordnung des *Wasserstoffs* von Plücker (2) und dem einer niedrigeren Temperatur angehörenden continuirlichen Spectrum erster Ordnung von Plücker und Hittorf (3) noch ein drittes beobachtet von einer solchen Reichhaltigkeit und Schönheit der Schattirung, dafs es schwer zu beschreiben ist. Es zeigte sich dasselbe in einer ziemlichen Anzahl Geifsler'scher Wasserstoffspectralröhren immer dann, wenn sie bei gut wirkendem Inductionsapparat längere Zeit gebraucht waren und nun durch einen schwächeren Strom erleuchtet wurden. Die Vermuthung, dafs auch dieses Spectrum einer niedrigeren Temperatur angehöre, die dadurch entstände, dafs bei längerem Gebrauche, etwa durch eine theilweise Schmelzung der Electroden, der Inductionsstrom beim Uebertritt in das Gas einen gröfseren Widerstand finde, fand ihre Bestätigung u. A. darin, dafs der Strom einer Holtz'schen Maschine ohne aufgelegten Condensator in den erwähnten Wasserstoffröhren besonders im Grün deutlich das besagte continuirliche Spectrum zeigte, während bei aufgelegtem

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 497; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 238. — (2) Pogg. Ann. CVII, 506 u. 518. — (3) Jahresber. f. 1864, 111.

Verschiedene Spectren desselben Gases.

Condensator, wo der electrische Funke in einzelnen Entladungen die Röhre durchsetzte, das schön roth gewordene Licht der Röhre nur die charakteristischen Linien zeigte. Für die Zugehörigkeit des continuirlichen Spectrums zu einer niederen Temperatur findet Wüllner einen ferneren Beweis in gemeinschaftlich mit Bettendorf angestellten Versuchen, bei welchen bei derselben Entladung dem Gas in der Röhre eine verschiedene Dichtigkeit gegeben wurde. Die Helligkeit eines bei gröfserer Dichte sich zeigenden continuirlichen Spectrums nahm bei allmäliger Verdünnung in von Wüllner näher geschildeter Weise ab, während die drei Wasserstofflinien immer glänzender wurden. Ebenso wie bei gröfserer Dichtigkeit trat auch bei sehr starker Verdünnung das continuirliche Spectrum auf; also stets, wie Wüllner nachweist, unter den Bedingungen für eine niedrigere Temperatur. — Entsprechende Versuche ergaben für den *Sauerstoff* ebenfalls drei unterschiedene Spectra mit dem Inductionsstrome, je nachdem das Gas in der Röhre mehr oder weniger dicht war. Auch für ihn wurde das continuirliche Spectrum als das der niedrigen, das aus den Liniengruppen bestehende als das der höchsten Temperatur entsprechende erkannt. — Der *Stickstoff* lieferte nur die beiden bekannten Spectren, und es war nicht möglich, ohne Anwendung der Leydener Flasche das erste Spectrum in das zweite überzuführen.

Blitzspectren.

Nach Beobachtungen von A. Kundt (1) zerfallen die Spectren der Blitze in zwei Gruppen: bei Funken- oder Zickzackblitzen, deren Licht stets mehr oder weniger weifs ist, sind die Spectren gebildet von einzelnen hellen Linien; bei Flächenblitzen, deren Licht meist roth, zuweilen violett oder bläulich ist, bestehen die Spectren aus einer gröfseren Zahl ziemlich gleichmäfsig heller und regelmäfsig liegender Bänder. Einigemal wurden die verschiedenen Spectren

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 315; N. Arch. ph. nat. XXXIII, 348.

Blitzspectren.

bei einem und demselben Blitze gesehen, und bei dem Gewitter am 10. August auf 6 Linienspectren 11 Bandspectren gezählt. Die Neutralisation eines electrischen Körpers kann auf dreifache Weise geschehen: durch Funken-, Glimm- oder Büschelentladung. Während der Funke in der Luft je nach der Materie der Körper, zwischen denen er überspringt, mehr oder weniger weifs ist, ist die Farbe des Büschels roth oder violett, die der Glimmentladung violett oder bläulich (1). Ein Funke zeigt immer ein aus hellen Linien bestehendes Spectrum. Dagegen stimmt das Spectrum der Büschel- und Glimmentladung nach Schimkow (2) mit dem, besonders im Blau und Violett aus gleichmäfsigen Bändern bestehenden zweiten Spectrum der ersten Ordnung des Stickstoffs überein, welches von Plücker und Hittorf (3) beschrieben wurde. Genau das gleiche Ansehen wie dieses Spectrum zeigt ein Theil der Blitz-Bandspectren, während ein anderer Theil mehr dem ersten Spectrum erster Ordnung des Stickstoffs (3) ähnlich war und auch Bänder im Roth und Grün deutlich zeigte.

Die Blitzbeobachtungen von J. Herschel (4) gaben ein mehr oder weniger helles continuirliches, von zahlreichen hellen Linien durchkreuztes Spectrum von beständig sich änderndem Ansehen wegen der wechselnden Leuchtkraft. Bei grofser Helle des Spectrums ist der rothe Theil sehr auffallend, wiewohl im Allgemeinen das Spectrum bei D + 0,34 (E = D + 1,38, Kirchhoff's 120,7 = D + 0,55) abgebrochen erscheint, wenn auch ein matter Fortsatz häufig bei hellen Blitzen sichtbar wird und sehr helle ein glänzend rothes, von einer hellen Linie gekreuztes Ende hervorbringen. In dem leuchtenden Spectrum fand Herschel eine schmale scharf bestimmte Linie bei D + 2,20

(1) Vgl. Dove, Jahresber. f. Physik von Fr. Zamminer f. 1867, 121. — (2) Jahresber. f. 1866, 82. — (3) Jahresber. f. 1864, 111. — (4) Phil. Mag. [4] XXXVII, 142; Lond. R. Soc. Proc. XVII, 61.

(wahrscheinlicher Beobachtungsfehler ungefähr ± 0,02), welche Er für eine Stickstofflinie hält; die nächsthervorragende liegt etwa bei D + 3,58 (F = D + 2,73, Kirchhoff's 232,5 = D + 3,50), sie ist breiter, weniger lebhaft und an den Rändern nicht so genau bestimmt; aufserdem finden sich einige andere deutliche, aber mit der ersten nicht vergleichbare Linien.

Nordlichtspectrum.

O. Struve (1) hat durch Spectralbeobachtungen des Nordlichts gefunden, dafs dessen Licht monochromatisch ist, indem es eine einzige gelbliche Linie liefert, welche sehr nahe auf der Grenze des Gelben und Grünen, aber doch schon mehr in letzterem liegt.

Flammenspectren kohlenstoffhaltiger Gase.

A. Lielegg (2) hat der Wiener Academie eine Abhandlung vorgelegt, in welcher die Entwickelung des rothen Theils des Leuchtgasspectrums und diejenige des am meisten abgelenkten lavendelgrauen Theiles des Elaylspectrums eingehend beschrieben nnd die Lage der hierin sich zeigenden hellen und dunklen Linien durch Messung bestimmt wird. Lielegg gelangt ferner durch den Vergleich der Spectren der Kohlenwasserstoffe und des Kohlenoxyds [Bessemerflamme (3)], zu der Ansicht, dafs Gase, welche sich bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung nur quantitativ von einander unterscheiden, wie diefs bei den Kohlenwasserstoffen der Fall ist, das gleiche Spectrum geben, und die sich zeigenden Unterschiede eben nur von der gröfseren oder geringeren Entwickelung des Spectrums abhängen; dafs aber die Spectren jener Gase von qualitativ verschiedener chemischer Zusammensetzung, wie des Cyans und des Kohlenoxyds, sowohl unter sich als auch in Bezug auf das Spectrum der Kohlenwasserstoffe so wesentliche Verschiedenheiten darbieten, dafs ihre Entstehung

(1) N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 49. — (2) J. pr. Chem. CIII, 507; Wien. Anz. 1868, 81; Instit. 1868, 320; Wien. Acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 593. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1867, 106.

keineswegs einem und demselben Körper, nämlich dem glühenden Kohlenstoffe in dampfförmigem Zustande, zuzuschreiben ist.

Spectrum von Kalium und von Baryum.

J. H. Freemann (1) hat die Reihenfolge bestimmt, in welcher bei steigender Temperatur verschiedene Spectrallinien des Kaliums und solche des Baryums erscheinen. Da die Verbrennungstemperatur von Kaliumchlorat und Schwefel viel höher ist als diejenige von Kaliumnitrat und Schwefel, so wurde eine stufenweise Temperatursteigerung erlangt, indem einer Mischung von Kaliumnitrat, Schwefel und Kohle nach und nach gröfsere Mengen von Kaliumnitrat abgebrochen und durch Kaliumchlorat ersetzt wurden, für die Untersuchung der Baryumlinien unter Zusatz von Chlorbaryum. Folgende Zusammenstellung, in welcher die Linien nach der Bunsen-Kirchhoff'schen Scale bezeichnet sind, giebt die Reihenfolge des Erscheinens von der niederen Temperatur an gerechnet :

Kaliumspectrum : Zuerst die Linien bei 130, 430, die dreifache Linie bei 1120 und die Linie bei 3160; die dreifache Linie bei 1530; die dreifache Linie bei 1300; die dreifache Linie bei 1760; aber die Linie in dem Blau blieb unsichtbar, selbst als sämmtliches Kaliumnitrat durch Chlorat ersetzt war.

Baryumspectrum : Zuerst entsteht, wenn dem Kaliumnitrat $^1/_{10}$ Aeq. Kaliumchlorat beigemengt ist, die scharfe Linie bei 1330; die Linien bei 1730 und 1620; 1780; 1670 und 1530; 1840 und 830; 990; 910; 750; 1920.

Absorptionsspectren von Farbstofflösungen.

Reynolds (2) hat das Verhalten verschiedener Farbstofflösungen mit einem Spectroscop geprüft, welches ein Schwefelkohlenstoffprisma von 59° brechender Kante enthielt, nämlich von Alizarin und Rufigallussäure, Murexyd aus Harnsäure und Purpurfarbstoff aus Amalin-

(1) Chem. News XVIII, 1. — (2) J. pr. Chem. CV, 358; Chem. News XVIII, 49.

säure, einer Abkochung von Campecheholz, einer wässerigen Infusion von Brasilienholz, eines weingeistigen Infuses von Rothholz.

Abgeändertes Spectroscop zur Mineralprüfung.

J. E. Reynolds (1) hat das Spectroscop für Prüfung von Mineralien in der Weise abgeändert, dafs der Beobachter auch während des Hereinschauens die ganze Vorrichtung, den Spalt und die Flamme mit der zu untersuchenden Probe übersieht. Letztere wird gepulvert und mit reinem Wasser angerührt untersucht; dann nach Zusatz eines Tropfens reiner Salzsäure, und zuletzt nach mehrere Minuten langer Einwirkung eines Tropfens einer Mischung von Fluorwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure.

Anwendung des Spectralapparats zur optischen Krystalluntersuchung.

L. Ditscheiner (2) hat die mathematisch-optische Begründung, Beschreibung und Zeichnung eines Instruments gegeben, in welches auch jedes v. Kobell'sche (3) Stauroscop leicht umgewandelt werden kann, wenn nur die in diesem verwendete, senkrecht auf die optische Axe geschnittene Calcitplatte durch eine parallel der optischen Axe geschnittene Quarz- oder auch Calcitplatte ersetzt wird, und man dann diesen Apparat vor die Spalte eines beliebigen Spectralapparats bringt, oder auch die Beobachtung durch ein vorgesetztes kleines Prisma mit freiem Auge ausführt. Man ist mit demselben nicht nur im Stande, durch die Beobachtung der Lage und Intensität dunkler Interferenzstreifen die Lage der Hauptschwingungsrichtungen zu bestimmen, sondern es ergiebt sich auch die Lage der Hauptschwingungsrichtung für den schneller wie für den langsamer durch die Krystallplatte gehenden Strahl unmittelbar. Auch läfst sich der Apparat zur Bestimmung des optischen Characters der Krystalle benutzen. Für letzteren Zweck jedoch kann jeder belie-

(1) Phil. Mag. [4] XXXVI, 129. — (2) Wien. Acad. Ber. LVIII (zweite Abth.), 15; in kurz. Ausz. Wien. Anz. 1868, 136. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1855, 139.

bige Spectralapparat dienen. Man hat vor die Spalte einen Nicol zu stellen, so dafs das aus ihm austretende Licht unter 45° gegen diese Spalte schwingt. Vor dem Oculare des Beobachtungsfernrohrs bringt man einen zweiten Nicol oder eine Turmalinplatte in paralleler oder gekreuzter Stellung gegen die ersten an. Die Collimatorlinse bedeckt man vollständig mit einer zur optischen Axe parallel geschnittenen Quarzplatte, so dafs ihre optische Axe parallel der Spalte ist. Es erscheinen dann im Spectrum schöne schwarze, nahezu gleichweit von einander abstehende Interferenzstreifen. Bringt man aber bei unveränderter Stellung der beiden Nicole und der Quarzplatte eine Krystallplatte, etwa eine Gypsplatte, vor das Objectiv des Beobachtungsfernrohrs, so findet sich nicht nur die Lage sondern auch die Intensität der nun im Spectrum auftretenden Streifen gegen jene, welche die Glasplatte allein gegeben, wesentlich verändert. Im Allgemeinen treten die Interferenzstreifen an den verschiedenen Stellen des Spectrums mit verschiedener Schärfe auf. An manchen derselben sind sie vollkommen schwarz, an anderen wieder nur sehr schwach. Nur bei drei bestimmten Lagen der Krystallplatten treten sie an allen Stellen des Spectrums mit gleicher Schärfe auf. Wenn die Schwingungsrichtung der sich langsamer durch die Krystallplatte fortpflanzenden Strahlen parallel ist der optischen Axe der fixen Quarzplatte, erscheinen die Interferenzstreifen wieder nahezu gleichweit abstehend, vollkommen schwarz, aber viel zahlreicher als bei allein angewendeter Quarzplatte. Wenn die Hauptschwingungsrichtungen der Krystallplatte mit jenen der Quarzplatte einen Winkel von 45° bilden, so hat die Krystallplatte auf die Erscheinung keinen Einflufs. Wenn aber endlich nach abermaligem Drehen um 45° die Schwingungsrichtung des sich schneller durch die Krystallplatte bewegenden Strahls parallel zu der optischen Axe der Quarzplatte sich gestellt hat, erscheinen wieder die Interferenzstreifen in gleichen Abständen, aber viel weiter von

Anwendung des Spectralapparats zur optischen Krystalluntersuchung.

Anwendung des Spectralapparats zur optischen Krystalluntersuchung.

einander entfernt als in den beiden früheren Fällen. Mit Hülfe dieser Thatsache ist man sehr leicht im Stande, die Bestimmung sowohl der Lage der optischen Hauptschnitte als auch des optischen Characters einer Substanz vorzunehmen. Bei der letztbeschriebenen Vorrichtung kann man die zu untersuchende Krystallplatte der Bequemlichkeit wegen mit der Hand vor der Objectivlinse des Fernrohrs drehen und so in die nöthigen Lagen bringen. Dieser Apparat ist selbstverständlich auch anwendbar, um die Dispersion der optischen Hauptschnitte für die verschiedenen Farben des Spectrums zu ermitteln. Man mufs in einem solchen Falle die zu untersuchende Platte um verschiedene Winkel drehen, um die Interferenzstreifen an den verschiedenen Stellen des Spectrums vollkommen scharf zu erhalten. Ist die drehbare Krystallplatte sehr dünn, so gelingt es beim Drehen derselben um 90° zweimal eine den durch Krystallplatten hervorgerufenen Talbot'schen Streifen ganz ähnliche Erscheinung hervorzurufen. Es treten auch hier die Interferenzstreifen an manchen Stellen vollkommen schwarz auf, während sie an dazwischen liegenden ziemlich breiten Stellen gänzlich mangeln. Die Theorie hat ergeben, dafs diefs eintritt, so oft eine der beiden Hauptschwingungsrichtungen der Krystallplatte mit der optischen Axe der Quarzplatte einen Winkel von 30° bildet.

Brechender Winkel der Spectroscop-Prismen.

Ed. C. Pickering (1) hat die Wirkungen von Spectroscop-Prismen von verschiedener Form mit einander verglichen und kam zu dem Ergebnifs, dafs ein brechender Winkel von 64° statt von 45° mehr als die doppelte Dispersion bei einem eben so kleinen Lichtverlust giebt, und nach allen Berechnungen ein Prisma von 60° einem solchen von 45° vorzuziehen sei.

(1) Phil. Mag. [4] XXXVI, 39; Sill. Am. J. [2] XLV.

Spectrum-Telescop.

W. Huggins (1) hat zur Beobachtung der Spectren von Meteoren und ihrer Schweife ein Handspectrum-Telescop ersonnen, welches wesentlich aus einem kleinen achromatischen Telescop von weitem Gesichtsfeld und aus einem vor dessen Objectivglas angebrachten Prisma besteht, welch letzteres aus einem dichten Flintglasprisma und aus zwei Crownglasprismen zusammengesetzt ist.

(1) Phil. Mag. [4] XXXV, 239.

Unorganische Chemie.

Allgemeines. Einflufs der Verdünnung auf die Wirkung von Gasen.

W. Müller (1) hat im Verfolg Seiner früheren Untersuchungen (2) gefunden, dafs die Einwirkung des Wasserstoffs auf Eisenoxyd (Eisenglanz) in hoher Temperatur durch Gegenwart von Stickstoff und ebenso durch Verdünnung in noch höherem Grade beeinträchtigt wird, als diefs für die Einwirkung des Wasserstoffs auf Hammerschlag beobachtet war. Auch die Reduction des Eisenoxyds durch Kohlenoxyd wird durch Stickstoff in derselben Weise gehindert. Dagegen zeigt sich dieser Einflufs des Stickstoffs nicht bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Bleioxyd, Zinnoxyd, Antimonoxyd und Manganoxyduloxyd bei genügend hoher Temperatur und eben so wenig bei der Absorption des Sauerstoffs durch Metalle. Müller sieht in diesem Verhalten des mit fremden Gasen gemischten oder verdünnten Wasserstoffs eine Analogie mit dem Lösungsvermögen concentrirter und verdünnter Säuren für Oxyde und Salze.

Sauerstoff.

Ganz reiner Sauerstoff läfst sich nach R. Böttger (3)

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 336; Zeitschr. Chem. 1868, 605. — (2) Jahresber. f. 1866, 100. — (3) Jahresber. d. physikalischen Vereins zu Frankfurt a. M. 1867 bis 1868, S. 68; J. pr. Chem. CVII, 48.

aus einer Mischung gleicher Theile Bleisuperoxyd und Baryumsuperoxyd durch sehr verdünnte Salpetersäure (specif. Gew. 1,064) entwickeln. Die trockene Mischung der beiden Superoxyde verändert sich beim Aufbewahren nicht.

Sauerstoff.

Nach Robinet (1) entzündet eine Mischung von Sauerstoff und Stickstoff einen glimmenden Span nur dann, wenn sie mindestens 40 Volumprocente Sauerstoff enthält.

Verbrennung. Theorie der leuchtenden Flammen.

E. Frankland (2) hat einige weitere Thatsachen mitgetheilt, welche die von Ihm gegebene Theorie der leuchtenden Flammen (3) unterstützen. Die Flamme des im Sauerstoff brennenden Wasserstoffs und in noch höherem Grade die des Kohlenoxyds werden unter einem Druck von zehn Atmosphären hell leuchtend und geben ein continuirliches Spectrum. Der electrische Funke zeigt ein um so glänzenderes Licht, je dichter das Gas oder der Dampf ist, in welchem er überspringt. Die schwache Lichtentwickelung, welche Phosphor bei seiner Verbrennung in Chlorgas giebt, obgleich das Verbrennungsproduct (PCl_3) eine bedeutende Dichte hat, scheint nur auf der verhältnifsmäfsig niedrigen Temperatur der Flamme zu beruhen. Stark erhitzter Phosphordampf verbrennt in heifsem Chlor mit glänzendem weifsem Lichte. — H. Sainte-Claire Deville (4) hat aus Veranlassung dieser Mittheilung Frankland's Seine Ansichten über denselben Gegenstand dargelegt.

(1) Compt. rend. LXVI, 1344; Zeitschr. Chem. 1868, 568; Dingl. pol. J. CXC, 30. — (2) L. R. Soc. Proc. XVI, 419; Phil. Mag. [4] XXXVI, 309; Sill. Am. J. [2] XLVI, 394; Chem. News XVIII, 62, 116; Ann. chim. phys. [4] XVI, 103; Compt. rend. LXVII, 736; Instit. 1868, 346; N. Arch. ph. nat. XXXVII, 77; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 308; J. pr. Chem. CV, 189; Zeitschr. Chem. 1868, 677; Dingl. pol. J. CXCII, 285. — (3) Jahresber. f. 1867, 126. — (4) Compt. rend. LXVII, 1089; Instit. 1868, 404; Phil. Mag. [4] XXXVII, 111; Zeitschr. Chem. 1869, 122; Dingl. pol. J. CXCII, 288.

Ozon.

L. L'hote und Saint-Edme (1) haben durch einige Versuche bestimmt, bis zu welchem Betrage sich Sauerstoff und Luft in dem Ladd'schen Condensator (2) mit Ozon beladen lassen. Bei Anwendung eines Inductionsapparates von 20 bis 25 Centim. Funkenlänge in der Luft enthielt der austretende Sauerstoff in 10 Litern 15,9 bis 28,7 Mgrm. Ozon, atmosphärische Luft in demselben Volum 2,7 bis 3,8 Mgrm. (3). Oxyde des Stickstoffs fanden Sie in der ozonhaltigen Luft nicht.

Nach Schönbein (4) verwandelt der Amylaldehyd ebenso wie das Bittermandelöl und der Acetylaldehyd (5) den gewöhnlichen Sauerstoff unter dem Einfluſs des Sonnenlichtes in activen, sehr rasch in der Form von Dampf, langsamer wenn er in flüssigem Zustande mit Luft geschüttelt wird. In dem flüssigen Aldehyd bleibt das Ozon einige Zeit beweglich gelöst und nachweisbar. Die Schnelligkeit und Intensität, mit welcher die Ozonbildung stattfindet, wenn einige Tropfen des Aldehyds in einer Halbliterflasche mit Sauerstoff oder Luft dem Sonnenlicht ausgesetzt werden, machen diesen Versuch zur Demonstration geeignet.

P. J. Hollmann (6) kam bei Versuchen über das calorische Aequivalent des Ozons (durch Verbrennung von Aethylalkohol, Amylalkohol, Aether, Essigsäure und Ter-

(1) Compt. rend. LXVII, 620; J. pharm. [4] VIII, 349; Phil. Mag. [4] XXXVII, 79. — (2) Dieser zur Ozonerzeugung bestimmte Apparat besteht aus sechs mit Zinnpapier überzogenen Glastafeln, welche in einem Holzkasten ohne sich zu berühren disponirt sind, und von welchen die beiden äuſsersten mit den Polen eines Inductionsapparates verbunden werden. Der von einer Tafel zur andern überspringende Funke streicht durch die Atmosphäre des Kastens, in welchen trockener Sauerstoff oder trockene Luft eingeleitet wird. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1863, 137. — (4) Aus Verhandl. der naturforschend. Gesellschaft zu Basel, 1868 in J. pr. Chem. CV, 226; Instit. 1869, 5. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1861, 98. — (6) Ausz. einer gekrönten Preisschrift, in Archives néerland. des sciences exactes et naturelles III, 260.

pentinöl) zu dem Ergebnifs, dafs 1 Grm. Ozon bei seiner Umwandlung in gewöhnlichen Sauerstoff 355,5 Wärmeeinheiten entwickelt.

Wasserstoff.

L. Cailletet (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur unter bestimmten Bedingungen Eisen durchdringen kann. Die Oberfläche einer glatten Eisenplatte war nach dem Eintauchen in ein Bad von verdünnter Schwefelsäure mit blasigen Anschwellungen bedeckt, welche Wasserstoff enthielten. Ein aus zwei zusammengeschweifsten Blättern von Eisenblech bestehender geschlossener sackförmiger Behälter, in welchem ein Kupferröhrchen als Gasleitungsröhre eingelöthet war, liefs beim Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure rasch Wasserstoff entweichen, bei 40° etwa 1/60 der an der äufseren Oberfläche entwickelten Menge (auf 12 Quadratdecimeter Oberfläche in der Minute 4 CC.); der Druck des Gases betrug über 0,35 Met. Quecksilberhöhe. Derselbe Apparat liefs, in einer Atmosphäre von Wasserstoff evacuirt, keine Spur dieses Gases bei gewöhnlicher Temperatur durchdringen. Gegossene Stahlplatten von 0,4 bis 1 MM. Dicke zeigten dasselbe Verhalten. — Cailletet erklärt diese Erscheinungen durch die Annahme, dafs die Säure in die äufsere Schicht des Eisens eindringt und Wasserstoff entwickelt, welcher durch die Benetzung des Eisens am Entweichen nach Aufsen gehindert, durch die capillaren Zwischenräume des nicht benetzten Theils geprefst wird.

Occlusion des Wasserstoffs durch Metalle. Wasserstoff-palladium.

Graham's Untersuchungen (2) über die Einschliefsung (*occlusion*) von Gasen durch Metalle hatten ergeben, dafs Wasserstoff von Palladium, Platin und Eisen zwar mit Leichtigkeit und in grofser Menge aufgenommen wird, wenn das zum Glühen erhitzte Metall im Gasstrom erkaltet, dafs aber bei niedriger Temperatur die Ein-

(1) Compt. rend. LXVI, 847; Instit. 1868, 163; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 125. — (2) Jahresber. f. 1866, 47 ff.

Occlusion des Wasserstoffs durch Metalle. Wasserstoff-palladium.

schliefsung nur unsicher und in geringem Grade erfolgt und an der atmosphärischen Luft unter gewöhnlichem Druck wieder theilweise aufgehoben wird. Nach weiteren Versuchen desselben Forschers (1) binden die genannten Metalle auch bei niederer Temperatur Wasserstoff reichlich und mit Festigkeit, wenn derselbe im Entwickelungszustand mit ihnen in Berührung kommt. Zink nimmt in verdünnter Schwefelsäure keinen Wasserstoff auf; bringt man in der sauren Flüssigkeit eine dünne Palladiumplatte mit dem Zink in metallische Berührung, so beladet sich dieselbe mit Wasserstoff und später tritt dieser auch an ihrer Oberfläche aus. In einer Stunde nahm bei 12° eine solche Palladiumplatte ihr 173faches Volum Wasserstoff auf. Als negative Electrode für eine Batterie von sechs Bunsen'schen Elementen angewendet, ergab die Platte eine noch stärkere Absorption; die Wasserstoffentwickelung war während der ersten 20 Secunden vollständig unterdrückt und die Absorption betrug schliefslich das 200,4fache Volum des Metalls, während dieselbe Platte beim Erkalten in einer Wasserstoffatmosphäre nur ihr 90faches Volum einschlofs. Der so gebundene Wasserstoff zeigt bei niederer Temperatur keine merkliche Spannung; er entweicht im Vacuum selbst nicht spurweise bei gewöhnlicher Temperatur, leicht aber und vollständig beim Erhitzen auf 100° und darüber, oder wenn das Metall als positive Electrode in eine Zersetzungszelle eingeschaltet wird; es nimmt dabei keinen Sauerstoff auf. Der Luft ausgesetzt erhitzt sich solches wasserstoffhaltige Metall zuweilen plötzlich und verliert den Wasserstoff dann durch Oxy-

(1) L. R. Soc. Proc. XVI, 422; Phil. Mag. [4] XXXVI, 63; Chem. News XVIII, 55; Ann. chim. phys. [4] XIV, 315; Compt. rend. LXVI, 1014; Instit. 1868, 194; Bull. soc. chim. [2] XI, 406; N. Arch. ph. nat. XXXII, 148; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 284; Pogg. Ann. CXXXIV, 321; J. pr. Chem. CIV, 293; Dingl. pol. J. CXCI, 210; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 449.

Occlusion des Wasserstoffs durch Metalle. Wasserstoff-palladium.

dation. Platin nimmt unter gleichen Bedingungen (als negative Electrode) ebenfalls Wasserstoff auf (in einem Versuche betrug derselbe das 2,19fache Volum des Metalls), wodurch es in den bekannten Polarisationszustand versetzt wird; es giebt den gebundenen Wasserstoff erst in der Nähe der Rothglühhitze im Vacuum, oder als positiver Pol in der Zersetzungszelle ab. Sauerstoff wird von Platin eben so wenig als von Palladium absorbirt. Weiches Eisen nimmt in verdünnter Säure etwas Wasserstoff auf (in einem Versuch 0,57 Vol.) und läſst denselben im Vacuum ebenfalls erst nahe bei Glühhitze entweichen. Bei niederer Temperatur werden demnach Platin, Palladium und Eisen vom Wasserstoff nicht durchdrungen, bei hoher Temperatur dagegen mit Leichtigkeit. Graham nimmt an, daſs auch im letzteren Falle eine Einschlieſsung oder Verdichtung des Wasserstoffs durch das Metall vorhergehe und daſs auch bei sehr hohen Temperaturen noch eine kleine Menge Wasserstoff von dem Metall zurückgehalten werden kann, wiewohl Ihm die Nachweisung desselben nur einmal (durch rasches Eintauchen eines in einer Wasserstoffflamme erhitzten Palladiumbleches in kaltes Wasser) gelang; der eingeschlossene Wasserstoff betrug kalt gemessen das 1,30fache Volum des Metalls. Platin gab bei gleicher Behandlung nur 0,06 Volume. — Die mit der Temperatur rasch steigende Schnelligkeit des Durchgangs der Gase ist dem Volum derselben, welches von den Metallen bei niederer Temperatur aufgenommen wird, nicht proportional. Schmiedeeisen nimmt mehr Kohlenoxyd (sein 4faches Volum) als Wasserstoff auf; gleichwohl läſst eine 1,7 MM. dicke gasfrei gemachte schmiedeeiserne Röhre in der Rothglühhitze für 1 Quadratmeter Oberfläche in der Minute nur 0,284 CC. Kohlenoxyd und dagegen 76,5 CC. Wasserstoff durchdringen. Eine Palladiumröhre lieſs bei 265° in der Minute für ein Quadratmeter Oberfläche 327 CC. Wasserstoff durch die Wandungen gehen, in der Glühhitze (Goldschmelzhitze) 3992,2 CC., von Kohlensäure bei der-

Occlusion des Wasserstoffs durch Metalle. Wasserstoff-palladium.

selben hohen Temperatur nur 1,86 CC. (ob dieser Durchgang der Kohlensäure vielleicht auf einer merklichen Porosität des Palladiums beruht, betrachtet Graham als fraglich). Als durch eine kleine Palladiumröhre von 3 MM. innerem Durchmesser und 0,3 MM. Wandstärke eine Mischung gleicher Volume Wasserstoff und Kohlensäure geleitet wurde, entwichen an der Aufsenseite derselben im Vacuum bei Rothglühhitze 1017,5 CC. ganz reinen Wasserstoffs in der Minute für 1 Quadratmeter Oberfläche. Die rasche Verbreitung des Wasserstoffs (und theilweise des Kohlenoxyds) in Palladium, Platin und Eisen bei sehr hohen Temperaturen und den Durchgang durch diese Metalle erklärt Graham, indem Er sich auf die an dünnen Kautschoucplatten beobachteten Erscheinungen stützt, durch die Annahme einer Lösung des flüssigen Gases in dem colloïdalen Metall. Die Lösungsaffinität dieser Metalle scheint auf die genannten beiden Gase beschränkt zu sein.

In dem mit Wasserstoff mehr oder weniger gesättigten Palladium nimmt Graham dagegen die Existenz eines Hydrürs (Wasserstoffpalladium) an und auch dem Platin legt Er die Tendenz zur Bildung eines solchen bei, die aber durch den aufgenommenen Wasserstoff nur unvollständig befriedigt werde. Der Wasserstoff wird von dem Platin nach Seiner Ansicht theilweise (als Molecül) gebunden und polarisirt und erhält hierdurch gesteigerte Anziehung zu Sauerstoff. Hierauf beruhe die Eigenschaft des Platins, Wasserstoff an der Luft zu entzünden, oder Alkohol, Aether und andere Körper zu oxydiren, indem der Wasserstoff oder ein analoger oxydirbarer Bestandtheil dieser Verbindungen in ähnlicher Weise polarisirt werde. — Palladium nahm, als es in der Form von schwammigem Pulver oder von geschmiedetem Blech im Wasserstoffstrom erhitzt wurde und darin erkaltete, sein 655 faches Volum des Gases auf; in der Form von compacten Blättchen, wie es electrolytisch aus einer Lösung des Chlorürs (1,6 Thl. in 100 Thl. Wasser) auf einem als negativer Pol dienenden

Platindraht bei Anwendung einer einzigen grofsen Zelle gefällt wird, 982,14 Vol. (bei 11° und 756 MM. Druck); auf 1,002 Grm. Palladium demnach 0,0073 Grm. Wasserstoff, oder auf 1 Atom (Pd) 0,772 Atome Wasserstoff, welches Verhältnifs Graham als eine Annäherung zur Zusammensetzung eines Hydrürs von der Formel PdH betrachtet. Es gelang nicht, durch Zersetzung von schwefels. Palladiumoxydul mit unterphosphorigs. Natron Palladiumhydrür darzustellen; das gefällte schwarze Pulver zersetzte sich bei 0° rasch unter Entwickelung von Wasserstoff und hinterliefs amorphes reines und von Wasserstoff freies Metall, welches die Eigenschaft Wasserstoff zu condensiren erst erhielt, nachdem es durch Erhitzen zum Rothglühen in graues Palladium verwandelt war (1).

Metallischer Wasserstoff (Hydrogenium).

In einer neueren Abhandlung (2), über deren Inhalt wir hier zugleich berichten, bespricht Graham einige Eigenschaften des mit Wasserstoff beladenen Palladiums, in welchen Er den Beweis dafür sieht, dafs dasselbe als eine Legirung von Palladium mit metallischem Wasserstoff, dem *Hydrogenium*, zu betrachten ist. — Aus Draht von geschmiedetem Palladium dargestellt zeigt das Wasserstoffpalladium noch die Farbe und den Glanz des Palladiums. Seine Zähigkeit ist nur wenig (im Verhältnifs von 100 : 81,3) verringert. Seine electrische Leitfähigkeit beträgt 5,9, wenn

(1) A. Wurtz hat (Compt. rend. LXVIII, 111; Zeitschr. Chem. 1869, 134) gelegentlich dieser Mittheilung über eigene erfolglose Versuche zur Darstellung eines Palladiumhydrürs berichtet. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 212; Chem. News XX, 16; Sill. Am. J. [2] XLVII, 417; Compt. rend. LXVIII, 101; Ann. ch. phys. [4] XVI, 188; Instit. 1869, 17; Bull. soc. chim. [2] XI, 408; J. pharm. [4] IX, 180; X, 168; Pogg. Ann. CXXXVI, 317; Ann. Chem. Pharm. CL, 353; J. pr. Chem. CVI, 426; Zeitschr. Chem. 1869, 132; Dingl. pol. J. CXCI, 382. — Vgl. ferner über einige die Angaben von Graham bestätigende Versuche von R. Böttger, Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M., 1867 bis 1868, 61; J. pr. Chem. CVII, 41; N. Repert. Pharm XVIII, 490.

Metallischer Wasserstoff (Hydrogenium).

die des reinen Kupfers = 100 gesetzt wird (die des reinen Palladiums ist dann = 8,10, die einer Legirung von 80 pC. Kupfer und 20 pC. Nickel = 6,63). Es besitzt deutlichen Magnetismus. Seine Dichte ist geringer als die des reinen Palladiums. Da dieselbe durch Wägen in Wasser (wegen Entwickelung von Gasblasen) nicht bestimmt werden kann, so leitete Graham sie aus der Volumzunahme ab, welche das Palladium durch die Aufnahme des Wasserstoffs erfährt und berechnete dieselbe aus der linearen Ausdehnung des Palladiumdrahtes unter der Voraussetzung, dafs die letztere nach allen Dimensionen gleichförmig ist und dafs das Palladium sowohl als das Hydrogenium ihr Volum bei der Vereinigung nicht ändern. Der nach vorläufigem Ausglühen genau gemessene Draht wurde als negativer Pol neben einem gleich langen positiven Pol von Platindraht in ein Voltameter gebracht, nach der theilweisen oder vollständigen Sättigung mit Wasserstoff abermals gemessen und nun der Wasserstoff durch Glühen im Vacuum ausgetrieben und sein Volum bestimmt. Beispielsweise ergab die Rechnung, dafs das specif. Gewicht eines Drahtes, welcher sein 936faches Volum Wasserstoff aufgenommen hatte, von 12,3 auf 11,79 gesunken war und hiernach aus 95,32 Vol. Palladium und 4,68 Vol. Hydrogenium bestand. — Mit dem Austreiben des Wasserstoffs, mag dieses durch Glühen im Vacuum oder dadurch bewerkstelligt werden, dafs der Draht als positive Electrode in eine Zersetzungszelle gebracht wird, erfährt jedoch das Palladium eine Längscontraction, welche gewöhnlich etwas beträchtlicher ist als die vorhergegangene lineare Ausdehnung; gleichzeitig dehnt es sich in den anderen Dimensionen etwas aus, da sein specifisches Gewicht sich bis zu 12,18 oder 12,12 erniedrigen kann. Die Contraction, die zuweilen bis zu 15 pC. der ursprünglichen Länge beträgt, tritt bei mehrmaliger Wiederholung des Versuchs immer wieder ein; zugleich wird aber die Structur des Drahtes verändert und (durch das Ausglühen) sein Absorptionsvermögen bedeutend ver-

Metallischer Wasserstoff (Hydrogenium).

mindert. Durch Austreiben des Wasserstoffs mittelst der Electrolyse in saurer Flüssigkeit (wobei sich etwas Palladium löst) erhält er dasselbe wieder. — Das specifische Gewicht des Hydrogeniums selbst berechnete Graham aus der Volumzunahme des Drahtes und der Menge des aufgenommenen Wasserstoffs, und zwar zunächst unter der Annahme, daſs die erwähnte Längscontraction des Drahtes erst bei dem Austritt und nicht schon bei der Absorption des Wasserstoffs erfolge. Er fand dieselbe nach dem mittleren Ergebniſs einer gröſseren Zahl von Versuchen, bei welchen die Sättigung des Drahtes eine sehr verschiedene war, = 1,951. Nimmt man dagegen an, daſs die Contraction schon während der Aufnahme des Wasserstoffs erfolgt und daſs demnach die scheinbare Ausdehnung um eben so viel verringert wird, so ergiebt sich aus denselben Bestimmungen die Dichte des Hydrogeniums nur = 0,854 bis 0,872. Weitere Versuche Graham's (1) mit einigen Legirungen des Palladiums haben die Richtigkeit dieser letzteren Annahme auſser Zweifel gesetzt. Mit Gold, Platin, Silber und Nickel giebt das Palladium durch Zusammenschmelzen hämmerbare Legirungen, die in Drahtform als negativer Pol im Voltameter, wenn sie mindestens die Hälfte ihres Gewichtes Palladium enthalten, ebenfalls reichlich Wasserstoff aufnehmen, auf eine gleiche Menge von Wasserstoff aber etwa die doppelte Volumzunahme erfahren wie reines Palladium. Diese Legirungen zeigen schon bei einem verhältniſsmäſsig geringen Gehalt an dem fremden Metall (10 pC. z. B.) die eigenthümliche Längscontraction des Palladiums nicht, sondern nehmen nach dem Austreiben des Wasserstoffs genau das ursprüngliche Volum wieder an. Wir lassen als Beispiele hier einige von Graham's Bestimmungen folgen (das Volum des ausgetriebenen Wasser-

(1) Compt. rend. LXVIII, 1511; Pogg. Ann. CXXXVIII, 49; Zeitschr. Chem. 1869, 489.

Metallischer Wasserstoff (Hydrogenium).

stoffs ist für 0° und 760mm berechnet und auf das des ursprünglichen Drahtes als Einheit bezogen).

	Zusammensetzung der Legirung		Spec. Gewicht der Legirung	Absorbirter Wasserstoff	Cubische Ausdehnung des Drahtes	Dichte des Hydrogeniums
1)	Pd Pt	76,03 23,97	12,64	702 Vol.	8,423 pC.	0,7545
2)	Pd Au	75,21 24,79	13,1	464,2 "	5,84 "	0,711
3)	Pd Ag	66 34	11,45	411,37 "	4,97 "	0,742
4)	Pd Ni *)	50 50	11,22	69,67 "		

*) Die Nickellegirung war wie die vorhergehenden dehnbar; gleichwohl verringert Nickel das Absorptionsvermögen des Palladiums wesentlich. Eine noch von Graham untersuchte Legirung gleicher Theile Wismuth und Palladium war brüchig und absorbirte, ebenso wie eine dehnbare Legirung von 6 Th. Palladium und 1 Th. Kupfer, keinen Wasserstoff.

Die Wasserstoffverbindung 1) enthielt 92,22 Vol.-pC. fixe Metalle und 7,78 Vol.-pC. Hydrogenium, die Verbindung 2) 94,48 Vol.-pC. fixe Metalle und 5,52 Vol.-pC. Hydrogenium. Aus sämmtlichen Versuchen ergab sich die Dichte des Hydrogeniums

in Verbindung mit Palladium		= 0,854 bis 0,872
" " " "	und Platin	= 0,740 bis 0,7545
" " " "	und Gold	= 0,711 bis 0,715
" " " "	und Silber	= 0,727 bis 0,742.

Das Mittel der sechs letzten Zahlen = 0,733 betrachtet Graham als den der Wahrheit am nächsten kommenden Werth. Er zieht aus den im Vorhergehenden aufgeführten Thatsachen den Schlufs, dafs das im Wasserstoffpalladium enthaltene Hydrogenium ein weifses magnetisches Metall von ziemlicher Zähigkeit, erheblichem electrischem Leitungsvermögen und dem ungefähren specifischen Gewicht = 0,733 ist, und nach dem chemischen Verhalten des Wasserstoff-

palladiums (1) die active, dem Ozon vergleichbare Form des Wasserstoffs zu sein scheint.

Wasser.

A. Barthélemy (2) besprach die Krystallisation des Eises und die Erscheinungen beim Gefrieren gashaltigen Wassers.

E. Bourgoin (3) hat die Rolle des Wassers bei der Electrolyse der Lösungen von Säuren, Alkalien und Salzen nochmals zum Gegenstand einer Mittheilung gemacht (4). Eine wässerige Lösung von Borsäure wird durch den Strom nicht zersetzt und giebt daher keine Spur von Wasserstoff und Sauerstoff aus.

Wasserstoff-hyperoxyd.

Setzt man nach Schönbein (5) einer wasserstoffhyperoxydhaltigen Flüssigkeit Guajactinctur bis zur milchigen Trübung und hierauf einige Tropfen eines kalt bereiteten Malzauszuges zu, so bläut sich die Mischung rasch. Mittelst dieser Reaction, die an Empfindlichkeit alle bis jetzt zur Nachweisung des Wasserstoffhyperoxyds angegebenen (6) übertrifft und 1 Zehnmilliontel desselben in Flüssigkeiten noch deutlich erkennen läfst, hat Schönbein gefunden, dafs Alkohol, Holzgeist, Aceton, Aether und andere organische flüssige Verbindungen schon nach kurzem Schütteln mit Luft unter dem Einflufs des Sonnenlichtes nachweisbare Mengen von Wasserstoffhyperoxyd enthalten und dafs dasselbe bei der Berührung von Zink und anderen Metallen mit Wasser augenblicklich entsteht. Ein mit Gua-

(1) Jahresber. f. 1866, 49. Graham giebt jetzt noch an, dafs das Wasserstoffpalladium aus einer Lösung von Quecksilberchlorid ohne Entwickelung von Wasserstoff Quecksilberchlorür und metallisches Quecksilber fällt. — (2) Compt. rend. LXVII, 798; Instit. 1868, 337. — (3) Compt. rend. LXVII, 94; Instit. 1868, 225; Ann. chim. phys. [4] XV, 47; Bull. soc. chim. [2] X, 206; J. pharm. [4] VIII, 161. — (4) Der wesentliche Inhalt derselben findet sich Jahresber. f. 1867, 381 ff. — (5) Aus Verhandl. der naturforschenden Gesellschaft zu Basel, 1868, in J. pr. Chem. CV, 219; Instit. 1869, 6. — (6) Jahresber. f. 1859, 63; f. 1862, 556; f. 1863, 144.

Wasserstoffhyperoxyd. jactinctur und Malzauszug befeuchteter Papierstreifen färbt sich in einem Gefäfs, das eine kleine Menge einer sehr verdünnten Lösung von Wasserstoffhyperoxyd oder mit Wasser befeuchtetes amalgamirtes Zink enthält, in kurzer Zeit durch die spurweise verdunstende Verbindung blau. — Für die verhältnifsmäfsige Beständigkeit des Wasserstoffhyperoxyds beim Erhitzen der sauren Lösung (1) hat Schönbein (2) ferner einige weitere Belege angeführt. Flüssigkeiten, die nur Spuren desselben enthalten, hinterlassen, in der Siedehitze auf ein kleines Volum verdampft (auch bei Gegenwart von phosphoriger Säure, die durch Wasserstoffhyperoxyd nicht oxydirt wird) einen Rückstand, der die weniger empfindliche Reaction mit Chromsäure und Aether deutlich giebt.

Auch A. Houzeau (3) hat Mittheilung über das Wasserstoffhyperoxyd gemacht. Er fand, dafs dasselbe zwar in sehr verdünnten neutralen Lösungen nicht auf Jodkalium einwirkt, in saurer aber sowohl in der Kälte wie in der Wärme Jod daraus abscheidet (4) und dafs es auch in Dampfform auf Jodkaliumstärkekleisterpapier und auf halb mit Jodkaliumlösung getränktes geröthetes Lackmuspapier reagirt. Zur Nachweisung sehr kleiner Mengen empfiehlt Er auf Grund dieses Verhaltens das folgende Verfahren. Man säuert einen Theil der zu prüfenden Flüssigkeit mit sehr verdünnter Schwefelsäure (in 1000 Grm. 1,225 Grm. SO_3, HO enthaltend) an (5), setzt einige Tropfen Jodkaliumlösung (3 Grm. KJ in 1000 Grm. Wasser) und,

(1) Jahresber. f. 1867, 105; f. 1859, 62. — (2) J. pr. Chem. CV, 241. — (3) Compt. rend. LXVI, 44; Ann. chim. phys. [4] XIII, 111; Bull. soc. chim. [2] X, 242; J. pharm. [4] VII, 268; Zeitschr. Chem. 1868, 223; Zeitschr. anal. Chem. VII, 242; Chem. Centr. 1868, 315. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1863, 145. — (5) Auf eine reine Lösung von Jodkalium wirkt Schwefelsäure von dieser Verdünnung nach Houzeau nicht ein. Vgl. hierüber auch Bemerkungen von Sauvage (Compt. rend. LXVI, 633) und Houzeau's Erwiederung (Compt. rend. LXVI, 714; Bull. soc. chim. [2] X, 451; Chem. Centr. 1868, 793).

Wasserstoffhyperoxyd.

wenn nach dem Schütteln eine deutliche Färbung nicht sichtbar ist, einen Tropfen Chloroform zu. Ein anderer Theil der Flüssigkeit wird zur Verjagung etwa vorhandener Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs oder Chlors nach dem Ansäuern einige Minuten im Sieden unterhalten und nun erst mit Jodkalium geprüft. Tritt die Reaction in beiden Fällen ein, so ist die Gegenwart des Wasserstoffhyperoxyds bewiesen. Sehr verdünnte Flüssigkeiten (welche die Reaction nicht zeigen) concentrirt Houzeau durch Gefrierenlassen des gröfsten Theils in einem Carré'schen Eisapparat. Es gelingt nach Ihm so, $^1/_{25000000}$ Wasserstoffhyperoxyd mit Sicherheit nachzuweisen. — Auf derselben Grundlage beruht auch das von Houzeau angewandte Verfahren zur quantitativen Bestimmung. Die Flüssigkeit wird mit einem gemessenen Volum der oben erwähnten verdünnten Schwefelsäure versetzt, nach Zusatz einiger Tropfen Jodkaliumlösung gelinde erwärmt, zuletzt zur Verflüchtigung des ausgeschiedenen Jods zum Sieden erhitzt und nun der Rest der freien Säure durch titrirte Natronlauge (eine alkoholische Lösung von Natronhydrat, mit ausgekochtem Wasser verdünnt) bestimmt. Jeder CC. der von dem Jodkalium gebundenen Säure entspricht 0,431 Mgrm. Wasserstoffhyperoxyd.

J. Parnell (1) hat einige Beobachtungen über die reducirenden Wirkungen des Wasserstoffhyperoxyds bei Gegenwart von Carbolsäure mitgetheilt. Versetzt man eine Lösung von schwefels. Eisenoxydul mit Carbolsäure und dann mit Wasserstoffhyperoxyd, so färbt sich die Flüssigkeit grün und scheidet bei genügender Concentration einen dunkelgrünen, nicht näher untersuchten Niederschlag, zum Sieden erhitzt aber Eisenoxydhydrat ab. Eine Lösung von zweifach-chroms. Kali giebt bei gleicher Behandlung allmälig einen dunkelbraunen Niederschlag (der ebenfalls

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 356; Zeitschr. Chem. 1868, 714.

nicht untersucht wurde); eine ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd scheidet Kupferoxydul ab. Bei dieser und einigen anderen von Parnell angegebenen Reactionen tritt die Reduction nur ein, wenn das Wasserstoffhyperoxyd der Flüssigkeit *nach* der Carbolsäure zugesetzt wird.

Phosphor. Valenz des Phosphors; Constitution seiner Verbindungen.

H. Wichelhaus (1) erörtert in einer Abhandlung, in welcher Er den Satz begründet, „dafs in den nach ihrer „Dampfdichte aus unzweifelhaft einheitlichen Moleculen be„stehenden Körpern die Valenz der Atome eine constante „Gröfse ist" und ferner „dafs sich als unabhängig von dem „Aggregatzustande nur eine einzige constante Valenz der „Atome ergiebt", die Constitution derjenigen Verbindungen des Phosphors, welche als Argumente für dessen Fünfwerthigkeit betrachtet worden sind : des Phosphoroxychlorids, des Fünffach-Chlorphosphors, des Triäthylphosphinoxyds und der Phosphorsäure. Er schliefst aus dem Verlauf der Reaction zwischen gleichen Moleculen Benzoësäure, Dreifach-Chlorphosphor und Brom (entsprechend der Einwirkung von Phosphorbromochlorid PCl_3, Br_2), bei welcher als Endproducte Benzoylchlorid, Bromwasserstoff und Phosphoroxychlorbromür, $PCl_2BrΘ$ (2) entstehen, und als Zwischenproducte die Verbindungen $Ɵ_7H_5Θ,ΘBr$ und PCl_3 anzunehmen sind (vgl. den Bericht über organische Chemie), dafs die Einwirkung des analogen Fünffach-Chlorphosphors auf Hydroxylverbindungen in einer Substitution des Hydroxylwasserstoffs durch Chlor besteht, auf welche in vielen, aber nicht in allen, Fällen eine weitere Umsetzung der Producte folgt, entsprechend den Gleichungen :

	Hydroxyl-verbindung				Zwischen-product	
I.	X, ΘH	+ PCl_3, Cl_2	= PCl_3	+	X, ΘCl	+ HCl
II.	X, ΘCl	+ PCl_3	= PCl_3, ΘCl	+	XCl	

und dafs daher das Phosphoroxychlorid, sofern das Chloroxyl (ΘCl) in demselben als einwerthige Gruppe fungirt,

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 257; Chem. Centr. 1868, 1012. — (2) Jahresber. f. 1866, 487.

Phosphor.

als eine normale Verbindung des dreiwerthigen Phosphors zu betrachten ist, der Fünffach-Chlorphosphor PCl_3,Cl_2, und das Phosphorbromochlorid, PCl_3,Br_2, dagegen als moleculare Verbindungen. Bei dem letzteren wird schon durch bloſse Verflüssigung der Zusammenhang der Molecule, der im krystallisirten Zustande vorhanden ist, aufgehoben, wie dieſs bei dem Fünffach-Chlorphosphor durch Verwandlung in Dampf erfolgt. Die Phosphorsäure betrachtet Wichelhaus auf Grund von Versuchen, bezüglich welcher der Bericht über organische Chemie zu vergleichen ist, als Hydroxylderivat der phosphorigen Säure, woraus sich ihre Neigung zur Polymerisirung erkläre; das Triäthylphosphinoxyd als dem Phosphoroxychlorid analog constituirt, wie die folgenden von Ihm gegebenen Formeln zeigen :

Phosphorige Säure	Orthophosphorsäure	Pyrophosphorsäure	Phosphoroxychlorid	Triäthylphosphinoxyd
$P\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\end{cases}$	$P\begin{cases}\Theta.\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\end{cases}$	$P\left\{\begin{matrix} & \Theta-\Theta-\Theta & \\ \Theta H & & H\Theta \\ \Theta H & & H\Theta\end{matrix}\right\}P$	$P\begin{cases}\Theta Cl\\ Cl\\ Cl\end{cases}$	$P\begin{cases}\Theta C_2H_5\\ C_2H_5\\ C_2H_5.\end{cases}$

Nach A. Vogel (1) löst Schwefelkohlenstoff sein 17- bis 18faches Gewicht an Phosphor auf, ohne den flüssigen Zustand zu verlieren.

Unterphosphorige Säure.

Rammelsberg (2) hat die Beobachtung gemacht, daſs unterphosphorige Säure sich an der Luft zu phosphoriger oxydirt. Eine durch Zersetzung von unterphosphorigs. Baryt mit Schwefelsäure dargestellte Lösung, die längere Zeit der Luft ausgesetzt gewesen war, gab durch Sättigen mit kohlens. Kalk einen Niederschlag von den Eigenschaften des phosphorigs. Kalkes.

Phosphorige und Phosphorsäure.

Blondlot (3) schlieſst aus einigen Versuchen, daſs bei der langsamen Verbrennung des Phosphors nicht die

(1) N. Repert. Pharm. XVII, 449; Zeitschr. Chem. 1868, 669. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 185; Zeitschr. Chem. 1868, 724; Chem. Centr. 1869, 583; Bull. soc. chim. [2] XI, 138. — (3) Compt. rend. LXVI, 351; J. pharm. [4] VIII, 275; Zeitschr. Chem. 1868, 375; Chem. Centr. 1869, 581.

phosphorige, sondern die Phosphorsäure das primitive Product ist und dafs die in der sogenannten phosphatischen Säure enthaltene phosphorige Säure durch die Einwirkung des Phosphors auf Phosphorsäure nach der Gleichung $3 PO_5 + 2 P = 5 PO_3$ gebildet wird. Die weifsen Phosphornebel bestehen nach Ihm nur aus Phosphorsäure (1); Ozon tritt bei der Oxydation des Phosphors erst bei 12° und oberhalb dieser Temperatur auf.

Phosphorwasserstoff.

A. Commaille (2) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs Phosphor auch bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Kalilauge rasch Phosphorwasserstoff bildet und dafs dieses Verhalten bei Gasanalysen einen Fehler veranlassen kann, wenn der Sauerstoff nach der Behandlung des Gases mit Kali durch Phosphor absorbirt wird und dieser mit Kalilauge in Berührung kommt.

Schwefel.

P. Schützenberger (3) hat die Bildung rhombischer Schwefelkrystalle aus geschmolzenem Schwefel beobachtet. Man erhält dieselben, indem man einen langhalsigen Kolben von 150 bis 200 CC. Capacität mit reinem Schwefel füllt, den Hals an der Oeffnung zu einer mit einigen Biegungen versehenen capillaren offenen Spitze auszieht, den Schwefel nun im Oelbade bei 120° schmilzt und den Kolben dann in Wasser von 95° bringt. Die Krystalle bilden sich in dem lange flüssig bleibenden Schwefel sowohl an der Oberfläche als in der Masse aus, sobald die Temperatur auf etwa 90° gesunken ist; sie lassen sich durch rasches Umkehren des Kolbens, wodurch der flüssige Theil in den Hals tritt, wenigstens theilweise isoliren. Sie sind durchsichtig, stimmen in Form nnd Winkeln mit den natürlichen überein und bleiben bei der Aufbewahrung unverändert. Der Versuch gelingt sicherer, wenn man dem

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 113. — (2) J. pharm. [4] VIII, 321; Zeitschr. Chem. 1869, 220. — (3) Compt. rend. LXVI, 746; Instit. 1868, 138; Zeitschr. Chem. 1868, 538; Chem. Centr. 1868, 706.

Schwefel vor dem Schmelzen einige Tropfen Schwefelkohlenstoff zusetzt. Schwefel.

Nach W. Müller (1) wird der von Ihm beschriebene gelbe weiche Schwefel (2) in reichlicherer Menge erhalten, wenn man die Dämpfe des in einer Kugelröhre zum Sieden erhitzten Schwefels mittelst eines Stromes von Salzsäuregas in Wasser leitet. So dargestellt enthält er Wasser und Salzsäure, welche sich weder durch Pressen noch im Vacuum vollständig entfernen lassen. Seine weiche Beschaffenheit verliert er nicht durch Druck und in Schwefelkohlenstoff ist er nur zu einem kleinen Theil löslich (3). Das specifische Gewicht wurde jetzt = 1,82 gefunden.

Cossa (4) hat die Löslichkeit des Schwefels in Schwefelkohlenstoff und einigen anderen Flüssigkeiten bestimmt (5). 100 Thl. Schwefelkohlenstoff lösen :

bei	—11°	—6°	0°	+15°	18°,5	22°	38°	48°,5	55°
Schwefel	16,54	18,75	23,99	37,15	41,65	46,05	94,57	146,21	181,34 Th.

Innerhalb der Grenzen der Versuche ergiebt sich hieraus für die Löslichkeit L des Schwefels in Schwefelkohlenstoff die Interpolationsformel : $L = 22{,}13 + 0{,}5887449\,t + 0{,}01733661\,t^2 + 0{,}00045638\,t^3$, mit dem mittleren Fehler $\pm$ 2,0135. Die Auflösung erfolgt unter Bindung von Wärme; bei der Lösung von 20 Thl. Schwefel in 50 Thl. Schwefelkohlenstoff von 22° beträgt die Temperaturerniedrigung etwa 5°. Die gesättigte Lösung siedet bei 55° (reiner Schwefelkohlenstoff unter 755 MM. Druck nach Cossa bei 46,°8). Es lösen ferner :

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 347; Zeitschr. Chem. 1868, 666; Chem. Centr. 1868, 707; Bull. soc. chim. [2] XII, 130. — (2) Jahresber. f. 1866, 148; vgl. auch Jahresber. f. 1867, 149. — (3) Darüber, daſs aller Schwefel, der sich in einer sauren Atmosphäre oder Flüssigkeit verdichtet, in Schwefelkohlenstoff theilweise unlöslich ist, vgl. Berthelot's Untersuchungen Jahresber. f. 1857, 109; f. 1858, 77 ff. — (4) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 138; Chem. Centr. 1868, 706; Zeitschr. Chem. 1868, 574; Bull. chim. [2] XI, 137. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1852, 334.

	100 Th. Benzol		100 Th. Toluol	100 Th. Aethyläther
bei	26°	71°	23°	23°,5
Th. Schwefel	0,965	4,377	1,479	0,972

	100 Th. Chloroform	100 Th. Phenol	100 Th. Anilin
bei	22°	174°	130°
Th. Schwefel	1,205	16,35	85,27.

Schweflige Säure.

F. Sestini (1) machte Mittheilung darüber, dafs verdichtetes Schwefligsäureanhydrid manche Substanzen (Phosphor, Schwefel, Jod, Brom, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Aether, Harze) ohne Veränderung auflöst oder sich mit denselben mischt, und zwar leichter in der Wärme im geschlossenen Rohr als in der Kälte. Concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäure werden von dem Anhydrid nicht aufgenommen, Salpetersäure bildet eine krystallinische Substanz vom Aussehen der Bleikammerkrystalle, die bei gröfserem Zusatz von schwefliger Säure wieder verschwindet.

Unterschwefelsäure.

Nach R. Otto (2) wird Unterschwefelsäure durch nascirenden Wasserstoff (sowohl bei längerem Contact der Lösung des Barytsalzes mit Natriumamalgam, als bei der Einwirkung von Zink und Salzsäure) zu schwefliger Säure reducirt, selbst wenn man die Temperatur der Mischung auf 0° erniedrigt. Eine Spaltung der Säure unter Abscheidung von Schwefelsäure findet dabei nicht statt.

Schwefelsäure.

Zur Nachweisung von schwefliger Säure und der niedrigeren Oxyde des Stickstoffs in der englischen Schwefelsäure schüttelt R. Warington (3) etwa 2 Pfund derselben in einer davon nur zur Hälfte gefüllten Stöpselflasche

(1) Bull. soc. chim. [2] X, 226; Zeitschr. Chem. 1868, 718; Chem. Centr. 1869, 143. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 187; Zeitschr. Chem. 1868, 168; J. pr. Chem. CVI, 61; Chem. Centr. 1869, 624; Bull. soc. chim. [2] X, 14. — (3) Chem. News XVII, 75; Bull. soc. chim. [2] IX, 309; Zeitschr. Chem. 1868, 373; Zeitschr. anal. Chem. VII, 472; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 488; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 597.

und bringt in die so gebildete Atmosphäre einen mit Jodstärke imprägnirten Papierstreifen, welcher bei Gegenwart von schwefliger Säure gebleicht wird, oder einen Streifen Jodkaliumstärkekleisterpapier zur Nachweisung der Stickstoffoxyde. Warington glaubt, dafs beide Verunreinigungen neben einander erkennbar sind, wenn die schweflige Säure nicht im Ueberschufs vorhanden ist. Die angegebene Reaction für schweflige Säure ist empfindlicher als die mit jods. Kali und Stärke.

Schwefels. Salze.

C. Schultz (1) hat einige saure und übersaure schwefels. Salze, die letzteren von der allgemeinen Formel $\acute{M}H_3(SO_4)_2$ und $\acute{\acute{M}}H_6(SO_4)_4$, entsprechend einer Verbindung des Säurehydrats mit dem sauren Salz, beschrieben. Sie scheiden sich aus der Auflösung der normalen Salze in mehr oder weniger concentrirter Schwefelsäure bei bestimmten Temperaturen aus und werden durch Wasser sämmtlich zersetzt. *Dreifach - schwefels. Kali* (2), $KH_3(SO_4)_2 = KHSO_4 + H_2SO_4$. Schmilzt man das neutrale Salz mit weniger als 3 Mol. Schwefelsäurehydrat zusammen, so erstarrt die Mischung nach einiger Zeit zu einem krystallinischen Kuchen, der zum gröfsten Theil aus dem übersauren Salz besteht. In isolirten Krystallen erhält man es, wenn die Lösung des neutralen Salzes in weniger als 5 Thl. Schwefelsäurehydrat durch ein Körnchen der erstarrten Masse zum Krystallisiren gebracht wird. Es schiefst in langen glänzenden farblosen Prismen an, welche bei etwa 95° schmelzen. Geschmolzen erstarrt es auch bei starker Abkühlung nicht, wohl aber unter beträchtlicher Erwärmung bei der Berührung mit einem Krystall des festen Salzes (nicht durch das neutrale oder saure Salz).

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 137; Zeitschr. Chem. 1868, 289; Chem. Centr. 1868, 602; Bull. soc. chim. [2] X, 240. — (2) Diese von Schultz gewählte Bezeichnungsweise drückt das Verhältnifs der noch vorhandenen typischen Wasserstoffatome zu den durch Metall ersetzten aus, die Zahl der letzteren = 1 angenommen.

Schwefels. Salze.

Dreifach-schwefels. Natron, $NaH_3(S\Theta_4)_2$, krystallisirt beim Erkalten aus einer heifs bereiteten Lösung des normalen Salzes in weniger als 7 Th. Schwefelsäurehydrat; es ist dem Kalisalz ähnlich und schmilzt gegen 100°. *Saures schwefels. Lithion*, $LiHS\Theta_4$, krystallisirt in Prismen aus einer Lösung des normalen Salzes in Schwefelsäure von 1,6 bis 1,7 specif. Gew. (aus verdünnterer Säure scheidet sich wieder das normale Salz ab); es schmilzt bei 160°. *Zweifach-saures Salz*, $Li_2H_4(S\Theta_4)_3 = 2LiHS\Theta_4 + H_2S\Theta_4$, krystallisirt in grofsen dünnen, oberhalb 110° schmelzbaren Tafeln aus einer Lösung des normalen Salzes in weniger als 4 Thl. Schwefelsäurehydrat. *Saures schwefels. Silberoxyd*, $AgHS\Theta_4$, krystallisirt in schwach gelblich gefärbten Prismen aus einer Lösung des neutralen Salzes in weniger als 3 Th. Schwefelsäurehydrat. Wendet man zur Lösung 8 bis 10 Thl. Säure vom specif. Gew. 1,6 bis 1,7 an, so erhält man das *dreifach-saure Salz*, $AgH_3(S\Theta_4)_2 + H_2\Theta = AgHS\Theta_4 + H_2S\Theta_4 + H_2\Theta$, das in Prismen krystallisirt. Gröfsere Krystalle dieses Salzes bilden sich, wenn man das neutrale Salz in 6 bis 10 Thl. Schwefelsäurehydrat löst und die Lösung an feuchter Luft sich verdünnen läfst. Das Salz beginnt bei 100° zu schmelzen, wird bei 150° vollkommen flüssig und erstarrt beim Erkalten zu einer grofsblätterig-krystallinischen Masse, welche sich allmälig in kleine flache glänzende Prismen umwandelt. Löst man das neutrale Salz in nur etwa 4 bis 6 Th. Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,75 in der Wärme, so krystallisirt beim Erkalten *anderthalbfach-saures Salz*, $Ag_4H_6(S\Theta_4)_5 + 2H_2\Theta = 4(AgHS\Theta_4) + H_2S\Theta_4 + 2H_2\Theta$, in perlmutterglänzenden Blättchen. Aus verschieden concentrirten Lösungen in Schwefelsäure scheinen sich noch andere Salze erhalten zu lassen, deren Darstellung indessen nicht willkürlich gelingt. Auch das neutrale Salz krystallisirt in gelblichen Rhombenoctaëdern aus der erkalteten Lösung in verdünnterer Schwefelsäure, oder in concentrirterer, wenn diese allmälig Wasser aufnimmt. *Dreifach-schwefels. Kalk*,

Schwefels. Salze.

$CaH_6(SO_4)_4$. Siedendes Schwefelsäurehydrat löst etwa den zehnten Theil seines Gewichts von schwefels. Kalk; die Lösung setzt beim Eindampfen zuerst körnige wasserfreie Krystalle des normalen Salzes ab und erstarrt später zu einer Masse von flachen seideglänzenden Prismen des dreifachs. Salzes. Dasselbe schmilzt wenig oberhalb 100° zu einem weifsen breiigen Magma, wahrscheinlich unter Bildung des von Berzelius beschriebenen sauren Salzes. Schwefels. Baryt löst sich in siedender Schwefelsäure reichlich auf, besonders im frisch gefällten Zustande (oder als kohlens. Salz angewandt, 100 Thl. Säure lösen 11 bis 12 Thl. Salz); die gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten Nichts ab, läfst aber bei dem Verdampfen das normale Salz in Körnern auskrystallisiren. Noch leichter löst sich der schwefels. Baryt in Schwefelsäure bei 100°; die Lösung trübt sich bei stärkerem Erhitzen unter Abscheidung eines weifsen Pulvers; wird sie mit überschüssigem normalem Salz bei wenig erhöhter Temperatur digerirt, so krystallisirt wasserfreier *saurer schwefels. Baryt*, $BaH_2(SO_4)_2$, in zarten glänzenden Prismen. Bleibt die Lösung des normalen Salzes in concentrirter Schwefelsäure der feuchten Luft ausgesetzt, so krystallisirt das *wasserhaltige saure Salz*, $BaH_2(SO_4)_2 + 2H_2O$, in feinen weichen asbestartigen Nadeln. In gleicher Weise wird auch wasserfreier *saurer schwefels. Strontian* und das *gewässerte Salz*, $SrH_2(SO_4)_2 + H_2O$, erhalten. Aus einer heifs gesättigten Lösung von schwefels. Bleioxyd in concentrirter Schwefelsäure (von welcher 100 Thl. etwa 6 Thl. Sulfat lösen) scheidet sich bei dem Erkalten das normale Salz in glänzenden Blättchen aus, bei der langsamen Verdünnung an feuchter Luft aber *wasserhaltiges saures Salz*, $PbH_2(SO_4)_2 + H_2O$. Schwefels. Magnesia löst sich nur wenig in siedendem Schwefelsäurehydrat (2 Thl. in 100 Thl. Säure), reichlicher in Säure vom specif. Gew. 1,7, aus welcher Lösung sowohl beim Erkalten als bei weiterem Eindampfen in der Siedehitze das *saure Salz*, $MgH_2(SO_4)_2$, das durch

Schwefels. Salze.

seine Unschmelzbarkeit von dem folgenden abweicht, in Prismen anschiefst (1). Aus der Lösung in siedendem Schwefelsäurehydrat krystallisirt beim Erkalten *dreifach-saures Salz*, $MgH_6(SO_4)_4 = MgH_2(SO_4)_2 + 2 H_2SO_4$, in kleinen glänzenden Tafeln aus, die beim Erhitzen unter Zersetzung theilweise schmelzen. Schwefels. Manganoxydul löst sich in etwa 20 Thl. siedenden Schwefelsäurehydrates. Aus der Lösung krystallisirt bei beginnender Abkühlung das *saure Salz*, $MnH_2(SO_4)_2$, in asbestartigen, beim Erhitzen nicht schmelzbaren Prismen, gewöhnlich gemengt mit dem *dreifach-sauren Salz*, $MnH_6(SO_4)_4$, das sich aus derselben Lösung unter 100° in kleinen krystallinischen Blättchen ausscheidet und beim Erhitzen unter Zersetzung schmilzt. Schwefelsäure vom specif. Gew. 1,6 löst das neutrale Salz in der Wärme leichter und läfst beim Erkalten das *gewässerte saure Salz*, $MnH_2(SO_4)_2 + H_2O$, in perlmutterglänzenden Blättern auskrystallisiren. Schwefels. Kupferoxyd löst sich in siedendem Schwefelsäurehydrat nur wenig und krystallisirt sowohl bei der Abkühlung als nach dem Verdampfen wieder als wasserfreies normales Salz. Aus einer in der Siedehitze nicht gesättigten Lösung scheint sich bei niederer Temperatur das saure Salz abzuscheiden. — Das Verhalten der untersuchten schwefels. Salze gegen Schwefelsäure läfst sich in Folgendem zusammenfassen. Es krystallisiren :

a) aus der Lösung in Schwefelsäurehydrat :

bei niederer Temperatur { die übersauren Salze des Kali's, Natrons, Lithions, des Kalks, der Magnesia und des Manganoxyduls;
die sauren Salze des Baryts, Strontians und Silberoxyds;

bei höherer Temperatur { die sauren Salze der Magnesia und des Manganoxyduls;
die normalen Salze des Baryts, Strontians, Kalks, des Blei- und Kupferoxyds;

b) aus der Lösung in verdünnterer Schwefelsäure :

das übersaure Salz des Silberoxyds;
die sauren Salze des Kali's, Natrons, Lithions, der Magnesia und des Manganoxyduls;

(1) Vgl. Jahresber. f. 1858, 128.

c) aus der allmälig sich verdünnenden Lösung in concentrirter Säure :

die wasserhaltigen sauren Salze des Baryts, Strontians und Bleioxyds und
das übersaure Salz des Silberoxyds.

Verhalten einiger schwefels. Salze gegen Essigsäure.

Nach W. Stein (1) fällt Essigsäurehydrat die schwefels. Thonerde aus ihrer wässerigen Lösung, und zwar aus der concentrirten nahezu vollständig. Auch in den Lösungen des Kalialauns und Chromalauns erzeugt Essigsäure Niederschläge (die nicht untersucht wurden), die des schwefels. Eisenoxyds bleibt dagegen unverändert.

Schwefelwasserstoff.

Nach Cossa (2) bildet sich Schwefelwasserstoff direct sowohl bei gewöhnlicher Temperatur durch Verbindung von Schwefel mit nascirendem Wasserstoff (in sehr geringer Menge bei der Electrolyse von Wasser, worin fein zertheilter Schwefel suspendirt ist), leichter aber bei höherer, indem nach Cossa's Beobachtung Schwefeldampf in Wasserstoff verbrennt. Er entsteht ferner, wenn trockener Wasserstoff auf siedenden Schwefel geleitet wird, und unter Abscheidung von Kohlenstoff, wenn man eine gut getrocknete Mischung von Wasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf in einer Röhre über glühenden Platinschwamm strömen läfst (3), nicht aber wenn man dieselbe für sich erhitzt. Bei dem Kochen von Schwefelblumen mit Wasser unter gewöhnlichem Druck bildet sich kein Schwefelwasserstoff (4).

Wasserstoffschwefel.

A. W. Hofmann (5) hat eine Verbindung des Strychnins untersucht, welche nach dem Resultat der Analyse

(1) J. pr. Chem. CIII, 177. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 117; Chem. Centr. 1868, 708. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1852, 321. — (4) Vgl. über abweichende Resultate Jahresber. f. 1863, 148; f. 1864, 140. — (5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868; Berl. acad. Ber. 1868, 189; J. pr. Chem. CIV, 250; Chem. Centr. 1868, 845; Compt. rend. LXVI, 1095; Bull. soc. chim. [2] X, 493; J. pharm. [4] VIII, 263; L. R. Soc. Proc. XVI, 437; Chem. News XVIII, 64; Sill. Am. J. [2] XLVI, 396.

aus Strychnin und Wasserstoffschwefel H_2S_3 bestehend betrachtet werden kann (vgl. bei Strychnin). Die öligen Tröpfen, welche aus diesem krystallisirten Körper durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure und hierauf von wenig Wasser abgeschieden werden, indem schwefels. Strychnin gelöst bleibt, haben daher wohl dieselbe Zusammensetzung. Die Existenz anderer Schwefelverbindungen des Wasserstoffs ist damit nicht ausgeschlossen.

Schwefelmetalle.

A. Béchamp (1) hat im Verfolg Seiner Untersuchungen (2) über Schwefelwässer das Verhalten der alkalischen und alkalisch-erdigen Schwefelmetalle in ihrer wässerigen Lösung gegen Nitroprussidnatrium geprüft. Seine zahlreichen, ausführlich beschriebenen Versuche bestätigen die bereits bekannte Thatsache (3), dafs auch Schwefelcalcium und Schwefelmagnesium bei der Einwirkung von Wasser sich zu Schwefelwasserstoff - Schwefelmetall und freier Base umsetzen; sie führen ferner zu dem Schlufs, dafs sämmtliche löslichen Schwefelmetalle durch grofse Mengen von Wasser unter Bildung von freiem Oxyd und Schwefelwasserstoff zerlegt werden. — In Bezug auf die Reaction, welche Nitroprussidnatrium mit Schwefelmetallen giebt, stellte Béchamp fest, dafs reine, nicht zu verdünnte Lösungen der letzteren purpurroth, Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle violett, und Lösungen, die überschüssigen Schwefelwasserstoff enthalten, oder solche, die sehr verdünnt sind, blau gefärbt werden; Zusatz von Alkalien stellt die Purpurfarbe wieder her. Die Färbung ist intensiver und dauernder, wenn die Lösung des Schwefelmetalls dem Reagens zugesetzt wird, als wenn man umgekehrt verfährt; sie tritt ferner intensiver bei niedriger Temperatur als in der Wärme auf und wird mit verdünnteren Lösungen oberhalb 60° überhaupt nicht mehr erhalten.

(1) Ann. chim. phys. [4] XVI, 202; im Ausz. Compt. rend. LXVII, 825; Bull. soc. chim. [2] XI, 410; Zeitschr. Chem. 1869, 96. — (2) Jahresber. f. 1866, 787. — (3) Vgl. Ebendaselbst 161, 174.

Schwefelmetalle.

Bezüglich der einzelnen Schwefelmetalle fand Béchamp, dafs ihre Lösungen bei zunehmender Verdünnung die Reaction mit Nitroprussidnatrium unverhältnifsmäfsig schwächer geben, dafs diese bei einem bestimmten Wasserzusatz erst nach einiger Zeit und mit bläulicher Farbe eintritt und dafs für jedes Schwefelmetall eine Grenze der Verdünnung existirt, bei welcher das Reagens keine Färbung mehr bewirkt, wiewohl bei gleich starker Verdünnung der concentrirten, mit Nitroprussidnatrium versetzten Lösung noch eine intensive Reaction eintritt und sich einige Zeit erhält. Die Mengen, mit welchen die Färbung a) erst nach einiger Zeit, und b) nicht mehr erhalten wurde, betrugen bei Béchamp's Versuchen, als Einfach-Schwefelmetall berechnet, für 1 Liter in Grammen :

		a	b
für	MgS	0,040	0,0296 bis 0,011
	NH_4S	0,116	0,031
	CaS	0,074 bis 0,032	0,019 „ 0,015
	NaS	0,073	0,054 „ 0,047
	KS	0,080	0,060
	BaS	0,18 „ 0,16	0,157 „ 0,116.

Da in diesen Fällen durch Zusatz von Kalilauge oder der entsprechenden freien Basen die Reaction sogleich und zwar mit Purpurfarbe wieder auftritt, so schliefst Béchamp, dafs dieselbe nur so lange augenblicklich stattfindet, als unzersetztes Schwefel- oder Schwefelwasserstoff-schwefelmetall vorhanden ist, dafs sie bei einem gewissen Grade von Verdünnung noch allmälig erfolgt, insofern das Reagens die Wiedervereinigung der bereits frei gewordenen Base und des Schwefelwasserstoffs veranlafst, und dafs bei noch gröfserem Wasserzusatz auch diese prädisponirende Wirkung aufhört. Er führt einige Versuche an, welche das Zerfallen des Schwefelwasserstoff-Schwefelcalciums und -Magnesiums direct beweisen und dasselbe daher nach Analogie auch für die übrigen Schwefelmetalle wahrscheinlich machen (1). Leitet man durch eine Auflösung von

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1858, 116.

Schwefelmetalle.

Schwefelwasserstoff-Schwefelmagnesium einen andauernden Strom von Wasserstoff, so wird unter gleichzeitiger Fällung von Magnesiahydrat allmälig aller Schwefelwasserstoff ausgetrieben. — Béchamp fand ferner, dafs kohlens. Kalk und -Magnesia bei Gegenwart von Wasser durch Schwefelwasserstoff theilweise zersetzt werden. Durch Sättigen von Wasser, in welchem diese Carbonate suspendirt waren, wurden Lösungen erhalten, welche in 1000 CC. enthielten :

CaS, HS	1,716 Grm.	MgS, HS	5,800 Grm.
HS	1,919	HS	3,234
CaO, HO, C_2O_4	0,232	MgO, HO, C_2O_4	0,226

Dafs phosphors. Kalk, bors. und essigs. Natron und andere Salze bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff die Reaction mit Nitroprussidnatrium ebenfalls geben, betrachtet Béchamp als nur auf einer Massenwirkung des Schwefelwasserstoffs beruhend. Er erörtert schliefslich, in welcher Form der in Mineralwassern neben Alkalien oder alkalischen Erden und Kohlensäure vorkommende Schwefelwasserstoff anzunehmen ist.

Kohlenoxysulfid.

M. Berthelot (1) hat die Existenz des Kohlenoxysulfides (2) bestätigt und einige weitere Angaben über dasselbe gemacht. Gegen Brom, concentrirte Schwefelsäure, Alkohol, flüchtige Kohlenwasserstoffe und mit Alkohol imprägnirtes Kalihydrat verhält es sich wie Schwefelkohlenstoff; von Kalilauge wird es leichter absorbirt als der mit Gasen gemischte Schwefelkohlenstoffdampf. Characteristisch ist aber sein Verhalten zu Ammoniak. Während Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur auf Ammoniakflüssigkeit nur langsam und auf gasförmiges Ammoniak selbst bei mehrstündigem Contact nicht einwirkt,

(1) Bull. soc. chim. [2] IX, 6; J. pharm. [4] VII, 340; Sill. Am. J. [2] XLV, 129; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 266; Zeitschr. Chem. 1868, 415. — (2) Jahresber. f. 1867, 155.

Kohlenoxysulfid.

verbindet sich das Oxysulfid mit demselben sehr leicht und zwar mit dem Gase zu krystallinischem oxysulfocarbamins. Ammonium, nach der Gleichung $COS + 2 NH_3 = CSNH_2(NH_4)O$. Innerhalb einiger Stunden krystallisirt die Verbindung vollständig an den Wandungen des Glasgefäfses. Durch Erhitzen ihrer wässerigen Lösung in geschlossenen Gefäfsen geht sie in Schwefelcyanammonium, durch Erwärmen der Lösung mit kohlens. Bleioxyd und Verdampfen des schwefel- und bleifreien Filtrates in Harnstoff über. — Nach Cossa (1) entsteht das Kohlenoxysulfid neben schwefliger Säure auch bei der Einwirkung von Kohlensäure auf siedenden Schwefel, nach der Gleichung $2 CO_2 + 3 S = 2 COS + SO_2$.

Kohlensulfid.

Berthelot (2) hat gefunden, dafs Schwefelkohlenstoff bei derselben Temperatur, die für seine Bildung erforderlich ist, auch theilweise zerlegt wird. Bringt man in die Axe eines mit Coaks gefüllten Fayencerohrs eine engere Porcellanröhre, und leitet, während der Apparat zum Glühen erhitzt wird, Schwefeldampf durch den äufseren Raum und Schwefelkohlenstoff durch die innere Röhre, so destillirt aus dem ersteren Schwefelkohlenstoff mit Schwefel, aus der Porcellanröhre Schwefel und unzersetzter Schwefelkohlenstoff. Zwischen Schwefel, Kohlenstoff und Schwefelkohlenstoff tritt demnach, wie bei vielen Dissociationsprocessen, in der Glühhitze ein Gleichgewichtszustand ein. Während aber im Allgemeinen die Verbindungen, welche durch directe Vereinigung der Elemente entstehen, unterhalb der Temperatur, bei welcher die Zersetzung beginnt, unter Entwickelung von Wärme und in einem Act gebildet werden, erfolgt die Bildung des Schwefelkohlenstoffs allmälig und unter Wärmeabsorption, da die

(1) In der S. 157 angeführten Notiz. — (2) Compt. rend. LXVII, 1251; Instit. 1868, 419; Zeitschr. Chem. 1869, 128; ausführlicher und mit Betrachtungen über Dissociation im Allgemeinen Bull. soc. chim. [2] XI, 44.

Kohlensulfid. Verbrennungswärme desselben (258,500 W.-E. für CS_2) die Summe der Verbrennungswärmen der Elemente (um 24,500 W.-E.) übertrifft. — Auf die Betrachtungen, welche Berthelot über die Arbeitsleistung der Wärme bei der Bildung und Zersetzung von Verbindungen im Allgemeinen hieran anknüpft, können wir nur hinweisen.

Die dunklere Färbung, welche Schwefelkohlenstoff im Sonnenlicht annimmt, beruht nach O. Löw (1) auf einer theilweisen Reduction desselben zu Kohlenstoffsesquisulfid (2), das sich in zusammenhängenden braunen Massen abscheidet, wenn der Schwefelkohlenstoff in geschlossenen Röhren dem directen Sonnenlicht längere Zeit ausgesetzt bleibt. Bei Gegenwart von Wasser entsteht zugleich eine Spur von Ameisensäure, nach der Gleichung $CS_2 + 2H_2O = CH_2O_2 + H_2S + S$. Eine concentrirte Lösung von Schwefelkohlenstoff-Schwefelkalium wird durch das Licht kaum verändert. Auch die Kohlensäure wird in geschlossenen Glasröhren bei Gegenwart von Wasser durch das Sonnenlicht nicht reducirt.

Jod. Ueberjods. Salze. Rammelsberg (3) hat Seine Untersuchung der überjods. Salze vervollständigt und in einer ausführlicheren Abhandlung veröffentlicht, welcher wir zur Ergänzung des vorjährigen Berichtes (4) noch Folgendes entnehmen. — Rammelsberg versuchte ohne Erfolg das Hydrat HJO_4 aus der Auflösung der krystallisirten Ueberjodsäure in absolutem Alkohol zu erhalten; die farblose Lösung bräunt sich bald und zersetzt sich schon in gelinder Wärme unter Bildung von Jodsäure. Die frisch bereitete wässerige

(1) Sill. Am. J. [2] XLVI, 363; Bull. soc. chim. [2] XI, 228; Zeitschr. Chem. 1868, 622. — (2) Jahresber. f. 1865, 140; f. 1866, 119. — (3) Die neueren Mittheilungen Berl. acad. Ber. 1868, 207; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 70; J. pr. Chem. CIV, 434; Zeitschr. Chem. 1868, 434; 1869, 318; Bull. soc. chim. [2] X, 357; die vollständige Abhandlung Pogg. Ann. CXXXIV, 134, 368, 499. — (4) Jahresber. f. 1867, 162 ff.

Lösung der Ueberjodsäure verändert sich zwar in der Siedehitze nicht, färbt sich aber bei der Aufbewahrung allmälig schwach gelb und nimmt Ozongeruch an; ebenso verhält sich auch das krystallisirte Natronsalz $NaJ\Theta_4$. Durch Chlorwasserstoffsäure wird die Ueberjodsäure sowie ihre Salze unter Entwickelung von Chlor, durch schweflige Säure unter Abscheidung von Jod, durch Schwefelwasserstoff auch unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Mit Jodkalium färben sich die überjods. Salze gelb und scheiden auf Zusatz von Säuren Jod ab, dessen Menge bei dem Kalisalz $KJ\Theta_4$ und dem Natronsalz $NaJ\Theta_4 + 3 H_2\Theta$ etwa $^1/_4$ (24 pC.) des ganzen Jodgehaltes beträgt. — *Ueberjods. Lithion.* Zweifach-basisches oder halbsaures Salz, $Li_4J_2\Theta_9 + 3 H_2\Theta$, scheidet sich aus einer nicht vollständig gesättigten Lösung von kohlens. Lithion in Ueberjodsäure durch Abdampfen in der Wärme pulverig, im Exsiccator aber in weifsen Krystallrinden ab. Es ist sehr schwerlöslich, verliert seinen Wassergehalt erst bei 200°, fängt bei 275° an sich zu zersetzen und zerfällt bei stärkerem Erhitzen unter Hinterlassung eines gelblich-weifsen Rückstandes von der Zusammensetzung des fünftel-überjods. Salzes, nach der Gleichung:

Ueberjods. Salze.

$$5 Li_4J_2\Theta_9 = 4 Li_5J\Theta_6 + 6 J + 21 \Theta.$$

Löst man das halbsaure Salz in Ueberjodsäure, so schiefst das normale Salz, $LiJ\Theta_4$, in quadratrischen Octaëdern (P . $^1/_2$ P) mit dem Axenverhältnifs a : c (Hauptaxe) = 0,6548 : 1 an, welche demnach mit dem analogen Silber-, Natron- und Ammoniaksalz isomorph sind. Es löst sich ebenfalls schwierig und mit saurer Reaction in Wasser. *Zweifünftel-überjods. Baryt.* Die Lösung des Salzes $Ba_2J_2\Theta_9$ in Salpetersäure giebt mit Ammoniak eine voluminöse amorphe Fällung eines basischen Salzes, während Ueberjodsäure in Lösung geht. Aehnliche Niederschläge werden auch aus Mischungen von Barytsalzen und Ammoniak durch überjods. Alkalien, oder aus sauren Mischungen von Ueberjodsäure und Barytsalzen durch Ammoniak gefällt. Aus ihrer

Ueberjods. Salze.

etwas variirenden Zusammensetzung schliefst Rammelsberg, dafs der halb-überjods. Baryt durch Ammoniak unter Abscheidung von Ueberjodsäure in zweifünftelsaures Salz, $Ba_5J_4O_{19}$, oder in das dreiachtelsaure, $Ba_8J_6O_{29}$, übergehen kann, nach den Gleichungen

$$5\,Ba_2J_2O_9 + 5\,H_2O = 2\,Ba_5J_4O_{19} + 2\,H_5JO_6$$
$$4\,Ba_2J_2O_9 + 5\,H_2O = Ba_8J_6O_{29} + 2\,H_5JO_6.$$

Der gelbliche Rückstand, welchen halbüberjods. (wie auch der jods.) Baryt beim Glühen hinterläfst (1) und dessen Zusammensetzung nach der Behandlung mit Wasser (das wenig Jodbaryum aufnimmt) der Formel des fünftels. Salzes, $Ba_5J_2O_{12}$, entspricht, ist in verdünnter Salpetersäure leicht löslich. Ammoniak fällt aus dieser Lösung ebenfalls das zweifünftels. Salz, nach der Gleichung

$$2\,Ba_5J_2O_{12} + 5\,H_2O = Ba_5J_4O_{19} + 5\,H_2BaO_2.$$

Ueberjods. Strontian. Das normale Salz, $SrJ_2O_8 + 6\,H_2O$, krystallisirt aus einer sauren Auflösung von kohlens. Strontian in Ueberjodsäure nach dem Verdunsten über Schwefelsäure in durchsichtigen oder milchweifsen sechsseitigen, oft tafelartigen, mit drei Flächen zugespitzten Prismen von wahrscheinlich triklinometrischer Krystallform. Sie verlieren über Schwefelsäure 4 Mol. Wasser. Ihre wässerige Lösung reagirt sauer und wird durch Ammoniak gefällt. Das *halbsaure Salz*, $Sr_2J_2O_9 + 4\,H_2O$, krystallisirt aus der mit kohlens. Strontian nahezu neutralisirten Lösung, sowie aus der Lösung des durch Ammoniak gefällten basischen Salzes in möglichst wenig Ueberjodsäure in Krystallrinden, gemengt mit dem normalen Salz, das durch Wasser ausgezogen werden kann. Bei 200° verliert es $^1/_3$ seines Wassergehaltes. *Ueberjods. Kalk.* Das normale Salz krystallisirt aus einer freie Säure enthaltenden Auflösung erst bei sehr starker Concentration, gemengt mit

(1) Jahresber. f. 1867, 168.

Ueberjods. Salze.

Krystallen der Säure. Das halbsaure Salz, $Ca_2J_2O_9 + 9 H_2O$, wird durch unvollständiges Sättigen von Ueberjodsäure mit kohlens. Kalk und Verdunsten der Auflösung über Schwefelsäure in röthlich gefärbten, in Wasser löslichen Krystallen erhalten, die ihren Wassergehalt erst über 100° unter theilweiser Zersetzung abgeben. Aus der wässerigen Lösung fällt Ammoniak dreiachtels. Salz, $Ca_8J_6O_{29}$, als gelatinösen Niederschlag. *Ueberjods. Magnesia.* Löst man kohlens. Magnesia in überschüssiger Ueberjodsäure, so krystallisirt bei dem Verdunsten zuerst halbsaures Salz, später das normale, $MgJ_2O_8 + 10 H_2O$, das mit saurer Reaction in Wasser löslich ist. Das halbsaure Salz wird auch durch Auflösen des basischen Salzes in Ueberjodsäure und Verdunsten der Auflösung, sowie durch Mischen der Lösungen eines Magnesiasalzes und des einfach-überjods. Natrons erhalten (im letzteren Falle krystallisirt zugleich überjods. Natron, das durch Wasser ausgezogen werden kann) und krystallisirt in kleinen tafelartigen rhombischen Prismen von 116°. Digerirt man kohlens. Magnesia mit schwach überschüssiger Ueberjodsäure und Wasser, so scheidet sich viertel-überjods. Magnesia, $Mg_4J_2O_{11} + 6 H_2O$, als krystallinisches Pulver aus; als amorpher Niederschlag wird dieselbe gefällt, wenn man die saure Mutterlauge des vorhergehenden Salzes mit kohlens. Natron sättigt. Der Wassergehalt beträgt 6 und 9 Molec. Das Salz verwittert über Schwefelsäure und theilweise schon an der Luft. *Ueberjods. Magnesia-Kali.* Setzt man zur Auflösung des Kalisalzes $K_4J_2O_9 + 9 H_2O$ eine Lösung von schwefels. Magnesia, so bildet sich, indem die Flüssigkeit saure Reaction annimmt, ein reichlicher krystallinischer Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach dem Mengenverhältnifs der beiden Salze und nach der Concentration der Lösungen schwankt, der aber immer aus dem normalen Kalisalz, KJO_4, und dem viertels. Magnesiasalz zu bestehen scheint, und von dem ersteren um so weniger enthält, je verdünnter die Lösung war. Die Umsetzung erfolgt, wie Rammels-

Ueberjods. Salze.

berg durch besondere Versuche nachwies, nach den Gleichungen :

$$K_4J_2\Theta_9 + 2\,MgS\Theta_4 = Mg_2J_2\Theta_9 + 2\,K_2S\Theta_4$$
$$Mg_2J_2\Theta_9 + 2\,MgS\Theta_4 + 2\,H_2\Theta = Mg_4J_2\Theta_{11} + 2\,H_2S\Theta_4$$
$$K_4J_2\Theta_9 + H_2S\Theta_4 = 2\,KJ\Theta_4 + K_2S\Theta_4 + H_2\Theta.$$

Rammelsberg beobachtete die Salze :

$$\left.\begin{matrix}Mg_4J_2\Theta_{11}\\ 6\,KJ\Theta_4\end{matrix}\right\} + 24\,H_2\Theta. \quad \left.\begin{matrix}Mg_4J_2\Theta_{11}\\ 4\,KJ\Theta_4\end{matrix}\right\} + 20\,H_2\Theta. \quad \left.\begin{matrix}Mg_4J_2\Theta_{11}\\ 2\,KJ\Theta_4\end{matrix}\right\} + 16\,H_2\Theta.$$

Bei Ueberschufs von schwefels. Magnesia kann das Salz $Mg_2J_2\Theta_9$ beigemengt bleiben. *Ueberjods. Ammoniak-Magnesia,* $(NH_4)MgJ\Theta_5 + 3\,H_2\Theta$, wird durch Ammoniak aus einer Lösung des Salzes $Mg_2J_2\Theta_9$ in Salpetersäure als feinkrystallinischer Niederschlag gefällt, der mit kaltem Wasser gewaschen werden kann. Das Salz läfst sich betrachten : I. als ein Doppelsalz von halb-überjods. Ammoniak und viertelüberjods. Magnesia oder II. als drittelüberjods. Ammoniak-Magnesia :

$$\text{I.} \quad \left.\begin{matrix}(NH_4)_4J_2\Theta_9\\ Mg_4J_2\Theta_{11}\end{matrix}\right\} + 12\,H_2\Theta \qquad \text{II.} \quad \left.\begin{matrix}(NH_4)_3J\Theta_6\\ Mg_3J_2\Theta_{10}\end{matrix}\right\} + 9\,H_2\Theta.$$

Ueberjods. Zink. Halbsaures Salz, $Zn_2J_2\Theta_9 + 6\,H_2\Theta$, scheidet sich bei theilweisem Sättigen einer verdünnten Ueberjodsäurelösung mit Zinkoxyd als weifses Pulver ab. Zweifünftels. Salz, $Zn_5J_4\Theta_{19} + 14\,H_2\Theta$, wird durch normales überjods. Natron aus einer Lösung von schwefels. Zinkoxyd in geringer Menge in der Kälte, reichlicher beim Erhitzen als pulveriger Niederschlag gefällt. Vielleicht ist es nur eine Verbindung von halbsaurem und viertelsaurem Salz. In dem Filtrat erzeugt Ammoniak, nicht bis zur Sättigung zugesetzt, einen reichlichen amorphen Niederschlag von zweineuntelsaurem Salz, $Zn_9J_4\Theta_{28} + 12\,H_2\Theta$, vielleicht aber nur ein Gemenge von viertelsaurem und achtelsaurem Salz. *Ueberjods. Zinkoxyd-Kali,* $\left.\begin{matrix}2\,KJ\Theta_4\\ Zn_4J_2\Theta_{11}\end{matrix}\right\} + 4\,H_2\Theta$, wird durch halb-überjods. Kali aus einer Lösung von schwefels. Zinkoxyd gefällt; das saure Filtrat enthält sowohl Zink als Ueberjodsäure und setzt beim Stehen

Ueberjods. Salze.

Krystalle des normalen Kalisalzes ab. *Ueberjods. Nickeloxydul.* Frisch gefälltes kohlens. Nickeloxydul löst sich in Ueberjodsäure mit grüner Farbe, unter Bildung von Nickelsuperoxyd, jods. und unlöslichem basisch-überjods. Nickeloxydul. Die saure grüne Lösung liefert beim Verdunsten in sehr gelinder Wärme oder über Schwefelsäure hellgrüne Krystalle (rechtwinkelig vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche) von viersiebentels. Salz, $Ni_7J_8\Theta_{35}$, von schwankendem Wassergehalt (49 bis 63 Mol. wurden gefunden); es kann als eine Verbindung des normalen und halbsauren Salzes ($NiJ_2\Theta_8$, 3 $Ni_2J_2\Theta_9$) betrachtet werden. Es ist in Wasser unlöslich, schwärzt sich aber bei dem Erhitzen mit demselben unter Bildung von Nickelsuperoxyd und jods. Salz. Dieselbe Verbindung wird ferner auch aus der sauren Mutterlauge durch unvollständiges Sättigen mit Ammoniak gefällt. *Ueberjods. Cadmiumoxyd.* Kohlens. Cadmiumoxyd verwandelt sich in einer heifsen Lösung von Ueberjodsäure in ein schweres weifses Pulver von normalem Salz, $CdJ_2\Theta_8$, welchem kleine Mengen der folgenden beigemischt sind. Wendet man bei gleichem Verfahren eine ungenügende Menge von Ueberjodsäure an, so besteht die Abscheidung aus viertel-überjods. Salz, $Cd_4J_2\Theta_{11} + 3\,H_2\Theta$. Die saure Mutterlauge dieser beiden Salze liefert durch freiwillige Verdunstung halb-überjods. Salz, $Cd_2J_2\Theta_9 + 9\,H_2\Theta$, in rechtwinkelig vierseitigen Tafeln des rhombischen Systems (es ist $\infty P : \infty \breve{P} \infty = 120^0\,45'$; $\breve{P} \infty : \infty \breve{P} \infty = 128^0\,30'$; Axenverhältnifs a : b : c (Hauptaxe) = 0,595 : 1 : 0,795). Das Salz ist in Wasser unlöslich und verwandelt sich durch Kochen mit demselben in ein gelbliches Pulver. Ein viertes Salz entsteht als unlöslicher weifser Niederschlag, wenn man normales überjods. Natron in schwefels. Cadmiumlösung eingiefst. Es hat die Formel $Cd_{10}J_6\Theta_{31} + 15\,H_2\Theta$ und ist vielleicht als eine Verbindung des halb- und viertelsauren Salzes ($Cd_2J_2\Theta_9 + 2\,Cd_4J_2\Theta_{11}$) zu betrachten. *Ueberjods. Kupferoxyd.* Das Salz, welches sich bei dem Eintragen von kohlens. Kupferoxyd in Ueber-

Ueberjods. Salze.

jodsäure als grünes Pulver abscheidet, ist nach Rammelsberg fünftel-überjods. Kupferoxyd, nach dem Trocknen über Schwefelsäure von der Formel $Cu_5J_2O_{12} + 5 H_2O$. Es verliert bei 200° die Hälfte seines Wassergehaltes. Wird eine Lösung von salpeters. Kupferoxyd mit normalem überjods. Kali versetzt, so entsteht zuerst ein grüner Niederschlag, worauf sich aus dem sauren blauen Filtrat viertelsaures Salz, $Cu_4J_2O_{11} + 7 H_2O$, in dunkelgrünen mikroscopischen Krystallen absetzt. Aus einer Auflösung von frisch gefälltem Kupferoxydhydrat in Ueberjodsäure scheidet sich zuerst fünftelsaures Salz ab, worauf bei freiwilligem Verdunsten halb-überjods. Salz, $Cu_2J_2O_9 + 6 H_2O$, in dunkelgrünen Krystallaggregaten anschiefst. Ein Doppelsalz von Kupferoxyd und Kali fällt als lebhaft grüner Niederschlag nieder, wenn Lösungen von salpeters. Kupferoxyd und halb-überjods. Kali gemischt werden. Die Analyse ergab die Formel $K_{12}Cu_{16}J_{14}O_{71} + 60 H_2O$ ($= 3 K_4J_2O_9, 4 Cu_4J_2O_{11}$), die jedoch wegen der leichten Zersetzbarkeit des Salzes beim Auswaschen (wobei das normale Kalisalz in Lösung geht) unsicher ist. Das Salz verliert bei 260° $^1/_4$ des Wassergehaltes unter Bräunung. Für das mit normalem überjods. Natron und salpeters. Bleioxyd dargestellte *überjods. Bleioxyd* bestätigt Rammelsberg die von Langlois gegebene Formel $Pb_3J_2O_{10} + 2 H_2O$. Mit einer Lösung von Ueberjodsäure in der Wärme digerirt färbt es sich gelbroth, ohne Blei abzugeben und ist hiernach in Salpetersäure schwer löslich. *Ueberjods. Quecksilberoxydul.* Eine schwach angesäuerte Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul giebt mit normalem überjods. Natron einen schön gelben Niederschlag von viertelsaurem Salz, $\acute{H}g_8J_2O_{11}$. Es ist wasserfrei, löst sich in Salpetersäure und beim Erwärmen auch in salpeters. Quecksilberoxydul und zerfällt beim Erhitzen ohne Rückstand in gelbes und rothes Jodid, Quecksilber und Sauerstoff. In Bezug auf das *überjods. Quecksilberoxyd*, $\acute{\acute{H}}g_5J_2O_{12}$, stimmen Rammelsberg's Beobachtungen mit

Ueberjods. Salze.

denen von Lautsch (1) überein. Ein Doppelsalz von Kali und Quecksilberoxyd wird aus einer Lösung von Quecksilberchlorid durch allmäligen Zusatz von halb-überjods. Kali als orangerother Niederschlag gefällt, dessen Zusammensetzung der Formel $K_5\overset{''}{Hg}_5J_6\Theta_{36}$ ($= K_5J_4\Theta_{24}, \overset{''}{Hg}_5J_2\Theta_{12}$) entspricht. Die Verbindung ist in warmer Salpetersäure schwierig löslich und wird aus der Lösung durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. *Ueberjods. Eisenoxyd.* Halb-überjods. Kali fällt aus Lösungen von Eisenoxydsalzen einen hellbraungelben, zu dunkelbraunen Stücken von glänzendem Bruch austrocknenden Niederschlag von sechtelsaurem Salz, $\overset{''}{Fe}_4J_2\Theta_{13} + 21\ H_2\Theta$ (Fe = 56). Die überjods. Salze des Eisenoxyduls, Manganoxyduls und Kobaltoxyduls konnte Rammelsberg nicht erhalten. Ueberjods. Alkalien erzeugen in Lösungen von Eisenoxydulsalzen einen bräunlich-gelben Niederschlag von jods. Eisenoxyd, in Manganoxydulsalzen eine Fällung von Superoxydhydrat, welcher sich jods. Manganoxydul beimischt (ein Theil des letzteren bleibt gelöst); dieselben Erscheinungen treten auch beim Auflösen von kohlens. Manganoxydul in Ueberjodsäure ein. Kobaltoxydulsalze verhalten sich ähnlich. — In Bezug auf das Verhalten der überjods. Salze in höherer Temperatur hebt Rammelsberg (2) Folgendes hervor. Die normalen Salze der einwerthigen Metalle (K, Na, Ag) zersetzen sich in Jodmetall und Sauerstoff, viele andere entwickeln Sauerstoff und Jod, indem sie entweder fast reines Oxyd zurücklassen (Magnesia-, Nickeloxydulsalz), oder ein Gemenge von Jodid und Oxyd (Bleioxyd-, Kupferoxyd-, Cadmiumoxydsalz u. a.). Die Quecksilbersalze geben Metall, Jodid und Sauerstoff, die Ammoniaksalze zerfallen unter heftiger Detonation in Jod, Stickstoff, Sauerstoff und Wasser. Von den halb-überjods. Salzen

(1) Jahresber. f. 1867, 165. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 131; Zeitschr. Chem. 1868, 484; Chem. Centr. 1869, 284.

Ueberjods. Salze.

giebt nur das des Silbers einen sauerstofffreien Rückstand (Jodsilber und Silber); das Kalium- und Natriumsalz verlieren selbst in sehr hoher Temperatur höchstens $^8/_9$ ihres Sauerstoffgehaltes, indem sie einen Körper von der Zusammensetzung $R_4J_2\Theta$ hinterlassen, das Natronsalz in niederer Temperatur nur $^2/_8$, indem das constante Product $Na_4J_2\Theta_3$ zurückbleibt. Nach dem Verhalten dieses Rückstandes gegen Silber- und Barytsalze (welche damit Jodmetall und fünftel-überjods. Salz bilden) läfst sich derselbe zwar als ein Gemenge von Jodnatrium und fünftel-überjods. Natron betrachten; wahrscheinlicher aber besteht derselbe aus Jodnatrium und einem nicht für sich bekannten Natriumsuperoxyd $Na_2\Theta_3$, welche sich erst bei der Einwirkung des Wassers zu fünftels. Salz umsetzen : $Na_4J_2\Theta_3 = 2\,NaJ + Na_2\Theta_3$; $NaJ + 2\,Na_2\Theta_3 = Na_5J\Theta_6$. Dieselbe Betrachtungsweise läfst sich auch auf die Glührückstände anwenden, welche halbüberjods. Lithion, -Baryt, -Strontian und -Kalk unter Entwickelung von Sauerstoff und Jod hinterlassen, sowie auf die damit identischen des jods. Baryts, -Strontians und -Kalks (1). Man hat (unter Annahme von Trioxyden) :

$$5\,Li_4J_2\Theta_9 = \Theta_{21} + J_6 + 4\,Li_5J\Theta_6. \qquad Li_5J\Theta_6 = LiJ + 2\,Li_2\Theta_3.$$
$$5\,Ba_2J_2\Theta_9 = \Theta_{21} + J_6 + 2\,Ba_5J_2\Theta_{12}. \qquad Ba_5J_2\Theta_{12} = BaJ_2 + 4\,Ba\Theta_3.$$

Rammelsberg giebt schliefslich die folgende Uebersicht der Sättigungsstufen der überjods. Salze :

1. *Normale Perjodate* :

$\overset{\prime}{R}J\Theta_4$		$\overset{\prime\prime}{R}J_2\Theta_8$
$KJ\Theta_4$	$NaJ\Theta_4$	$SrJ_2\Theta_8 + 6\,H_2\Theta$
$AmJ\Theta_4$	$LiJ\Theta_4$	$MgJ_2\Theta_8 + 10\,H_2\Theta$
	$AgJ\Theta_4$	$CdJ_2\Theta_8$.

2. *Dreifünftel-Perjodate* :

$$\overset{\prime\prime}{R}_5J_6\Theta_{26} = \begin{cases} RJ_2\Theta_8 \\ 2\,R_2J_2\Theta_9 \end{cases}$$

$Ba_5J_6\Theta_{26} + 18\,H_2\Theta$
$Sr_5J_6\Theta_{26} + 14\,H_2\Theta$.

(1) Darüber, dafs eine Mischung von Jodbaryum und Baryumsuperoxyd ($Ba\Theta_2$) sich nach dem Erhitzen gegen Reagentien wie ein Gemenge von fünftel-überjods. Baryt und freiem Baryt verhält, vgl. Rammelsberg's ältere Versuche Pogg. Ann. XLIV, 577.

3. *Viersiebentel-Perjodate* :

$$\overset{''}{R}_7J_8\Theta_{35} = \begin{cases} \overset{''}{R}J_2\Theta_8 \\ 3\,\overset{''}{R}_2J_2\Theta_9 \end{cases}$$

$Ni_7J_8\Theta_{35} + 49\,(63)\,H_2\Theta$.

5. *Zweifünftel-Perjodate* :

$$\overset{''}{R}_5J_4\Theta_{19} = \begin{cases} 3\,R_2J_2\Theta_9 \\ R_4J_2\Theta_{11} \end{cases}$$

$Ba_5J_4\Theta_{19} + 12\,H_2\Theta$

$Zn_5J_4\Theta_{19} + 14\,H_2\Theta$

6. *Dreiachtel-Perjodate* :

$$\overset{''}{R}_8J_6\Theta_{29} = \begin{cases} 2\,R_2J_2\Theta_9 \\ R_4J_2\Theta_{11} \end{cases}$$

$Ba_8J_6\Theta_{29} + 20\,H_2\Theta$

$Ca_8J_6\Theta_{29} + x\,H_2\Theta$.

4. *Halb-Perjodate* :

$\overset{'}{R}_4J_2\Theta_9$	$\overset{''}{R}_2J_2\Theta_9$
$K_4J_2\Theta_9$	$Ba_2J_2\Theta_9$
$K_4J_2\Theta_9 + 9\,H_2\Theta$	$Ba_2J_2\Theta_9 + 6\,H_2\Theta$
$Am_4J_2\Theta_9 + 3\,H_2\Theta$	$Ba_2J_2\Theta_9 + 7\,H_2\Theta$
$Na_4J_2\Theta_9 + 3\,H_2\Theta$	$Sr_2J_2\Theta_9 + H_2\Theta$
$Li_4J_2\Theta_9 + 3\,H_2\Theta$	„ $+ 4\,H_2O$
$Ag_4J_2\Theta_9 + 3\,H_2\Theta$	$Ca_2J_2\Theta_9 + 9\,H_2\Theta$
„ $+ H_2\Theta$	$Mg_2J_2\Theta_9 + 15\,H_2\Theta$
	$Zn_2J_2\Theta_9 + 6\,H_2\Theta$
	$Cu_2J_2\Theta_9 + 6\,H_2\Theta$
	$Cd_2J_2\Theta_9 + 9\,H_2\Theta$.

7. *Drittel-Perjodate* :

$\overset{''}{R}_3J_2\Theta_{10}$

$Pb_3J_2\Theta_{10} + 2\,H_2\Theta$

$Cd_3J_2\Theta_{10} + 5\,H_2\Theta$ (?)

8. *Viertel-Perjodate* :

$\overset{''}{R}_4J_2\Theta_{11}$

$Mg_4J_2\Theta_{11} + 6\,H_2\Theta$

„ $+ 9\,H_2\Theta$

$Zn_4J_2\Theta_{11} + H_2\Theta$

$Cd_4J_2\Theta_{11} + 3\,H_2\Theta$

$Cu_4J_2\Theta_{11} + 7\,H_2\Theta$

$(2\,Hg)_4J_2\Theta_{11}$ *).

9. *Fünftel-Perjodate* :

$R_5J\Theta_6$	$\overset{''}{R}_5J_2\Theta_{12}$
$(H_5J\Theta_6)$	$Ba_5J_2\Theta_{12}$
$(Na_5J\Theta_6)$	$Sr_5J_2\Theta_{12}$
$Li_5J\Theta_6$	$Ca_5J_2\Theta_{12}$
$Ag_5J\Theta_6$	$Hg_5J_2\Theta_{12}$ *)
	$Cu_5J_2\Theta_{12} + 5\,H_2\Theta$.

10. *Sechstel-Perjodate* :

$Ffe_2J_2\Theta_{12} + 21\,H_2\Theta$ **).

*) Hg = 200.

**) Ffe = 112.

Chlor.

E. Ludwig (1) hat die Dichte des Chlors nach dem Bunsen'schen Verfahren (2) für einige Temperaturen mit folgendem Resultat bestimmt:

Temperatur	20°	50°	100°	150°	200°
Dichte	2,4807	2,4783	2,4685	2,4609	2,4502
im Mittel von	17 Versuchen	12 Vers.	5 Vers.	5 Vers.	6 Vers.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 232; Zeitschr. Chem. 1869, 172. — (2) Jahresber. f. 1867, 33.

Da sich aus dem von Stas (1) bestimmten Atomgewichte des Chlors (35,457) die Dichte 2,45012 berechnet, so zeigen diese Werthe, dafs das Chlorgas sich denjenigen Dämpfen anschliefst, welche erst bei weit von ihrer Verdichtungstemperatur abliegenden Wärmegraden dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetz folgen (2).

Ueberchlors. und übermangans. Salze.

P. Groth (3) hat die überchlors. und übermangans. Salze des Kali's und Ammoniaks einer sorgfältigen krystallographischen Untersuchung unterworfen, um über das Verhältnifs zu entscheiden, in welchem die Krystallform gemischter Krystalle dieser beiden isomorphen Salze zu der der reinen steht. *Ueberchlors. Kali* krystallisirt aus der heifs gesättigten langsam erkaltenden Lösung in der von Mitscherlich (4) beobachteten rhombischen Form (4), durch freiwillige Verdunstung der kalt gesättigten Lösung in modificirten Tafeln, ähnlich der von Rammelsberg beschriebenen Combination (5); die von Rammelsberg als $\breve{P}\infty$ aufgeführte Fläche erwies sich aber als $2\breve{P}\infty$. Für die Grundform berechnet Groth aus Seinen Messungen das Axenverhältnifs a (Brachydiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,7819 : 1 : 0,6396. Die Krystalle sind vollkommen nach 0 P, gut nach ∞ P und spurweise nach $\bar{P}\infty$ spaltbar. Das isomorphe *Ammoniaksalz* wurde in wasserhellen kleinen Prismen (∞ P . 0 P, zuweilen auch $\bar{P}\infty$) erhalten, die aber zu genauen Messungen nicht geeignet waren. Es ist spaltbar nach ∞ P, weniger gut nach 0 P. Beide Salze wie auch das überjods. Kali besitzen positive

(1) Jahresber. f. 1865, 16; f. 1867, 18. — (2) Ludwig empfiehlt auf Grund einiger Versuche, die Kenntnifs der spec. Gewichte des Chlors (welche für intermediäre Temperaturen durch Interpolation zu berechnen sind) zur Darstellung titrirter Jodlösungen zu verwerthen, indem man ein unter Berücksichtigung der Temperatur und des Drucks gemessenes Volum von reinem, entweder vollkommen trockenem oder mit Wasserdampf gesättigtem Chlor durch Jodkaliumlösung absorbiren läfst. — (3) Pogg. Ann. CXXXIII, 193. — (4) Rammelsberg, krystallographische Chemie S. 141, Figur 171. — (5) Ebendaselbst Figur 172.

Uebercblors. und übermangans. Salze.

Doppelbrechung. *Uebermangans. Kali.* Aus Seinen von Mitscherlich's Angaben nur wenig abweichenden Messungen leitet Groth für dieses Salz das Axenverhältnifs a : b : c = 0,7974 : 1 : 0,6492 ab. Die Krystalle sind nach der Makrodiagonale säulenförmig entwickelt und zeigen an den Polen die Prismen ∞P und 2P̆∞; ihre wegen der inneren Structur der Krystalle nur schwierig zu beobachtende Spaltbarkeit ist vollkommen nach 0P und ∞P. Das in glanzlosen Krystallen anschiefsende und daher zu genauen Messungen nicht geeignete *übermangans. Ammoniak* ergab das Axenverhältnifs a : b : c = 0,8141 : 1 : 0,6560; die Spaltbarkeit liefs sich nicht beobachten. — Bei der Untersuchung gemischter Krystalle von überchlors. und übermangans. Kali kam Groth zu dem Resultat, dafs die Winkel derselben nicht innerhalb der durch die reinen Salze gegebenen Grenzen fallen, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist, in welcher $KClΘ_4$ mit A, und $KMnΘ_4$ mit B bezeichnet ist:

	∞P : ∞P	P̄∞ : P̄∞	2P̆∞ : 2P̆∞
A	103°57',7	101°22'	104°0'
A mit $^1/_2$ pC. B	104°43'	101°31'	103°7'
11 Mol. A + 1 Mol. B	104° 7'	101°10'	104°4'
11 Mol. A + 2 Mol. B	103°50'	101°34'	103°59'
B	102°51'	101°42'	104°49'.

Groth schliefst hieraus, dafs eine Beimischung des übermangans. Salzes zum überchlors. in dem inneren Bau desselben eine Einwirkung hervorbringt, welche sich in den drei ungleichwerthigen Axen in ungleicher Weise manifestirt, wobei es freilich auffallend bleibt, dafs diese Einwirkung sich mit der Zunahme der Menge des übermangans. Kali's verringert. — Sehr gut ausgebildete und glänzende Krystalle von überchlors. uud übermangans. Ammoniak (von dem letzteren ungefähr 1 pC. enthaltend) ergaben die Neigungen P̄∞ : P̄∞ = 102°6'; 2P̆∞ = 2P̆∞ = 104°8'. Aus diesen von den Winkeln des überchlors. Ammoniaks nur wenig abweichenden Werthen läfst sich gleichwohl wegen

Ueberchlors. und übermangans. Salze.

der Unsicherheit der Messungen der beiden reinen Salze kein Schlufs ziehen. Gemischte Krystalle von chroms. und schwefels. Kali waren ihrer mangelhaften Ausbildung wegen zu Messungen nicht geeignet. — Bezüglich der allgemeinen Betrachtungen über die Formen isomorpher Mischungen, welche Groth an diese Resultate anknüpft, verweisen wir auf die Abhandlung.

P. Groth (1) berichtet ferner über einige erfolglose Versuche, basische alkalische Salze der Ueberchlorsäure und Doppelsalze (von Magnesia und Ammoniak, Eisenoxydul und Ammoniak, Nickeloxydul und Ammoniak) derselben Säure darzustellen.

Chlorkohlenoxyd.

Chlorkohlenoxyd, $COCl_2$, bildet sich nach Versuchen, welche P. Schützenberger (2) in der Absicht anstellte, eine synthetische, von der Einwirkung des Sonnenlichtes unabhängige Darstellungsweise dieser Verbindung aufzufinden, 1) wenn man eine Mischung von Chlor und Kohlenoxyd über Platinschwamm leitet, der in einer Glasröhre zum Dunkelrothglühen erhitzt wird. Hierbei entstehen zugleich grofse Mengen einer festen Platinverbindung, die sich im kälteren Theil der Röhre als flockiges gelbes Pulver oder als krystallinische braungelbe Masse verdichtet (vgl. bei Platin); 2) wenn man in dem Carbonperchlorid zwei Atome Chlor durch ein Atom Sauerstoff ersetzt. Diefs wird erreicht a) indem man überschüssigen Chlorkohlenstoff mit Zinkoxyd in einer geschlossenen Röhre mehrere Stunden auf 200° erhitzt. Das nach der Gleichung $CCl_4 + ZnO = COCl_2 + ZnCl_2$ gebildete Gas wird aber durch das Zinkoxyd zum gröfsten Theil wieder zersetzt und liefert daher nur eine Mischung von Kohlensäure mit etwa $^1/_{20}$ Phosgen; b) indem man ein Gemenge von Kohlenoxyd und Carbonper-

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 227. — (2) Compt. rend. LXVI, 747; Ann. chim. phys. [4] XV, 100; Bull. soc. chim. [2] X, 188; Phil. Mag. [4] XXXV, 452; Sill. Am. J. [2] XLVII, 428; Zeitschr. Chem. 1868, 382; Chem. Centr. 1869, 128; J. pr. Chem. CVII, 122.

chloriddampf über auf 400° erhitzten Bimsstein leitet. Das wahrscheinlich nach der Gleichung 2 [$ЄCl_4$ + ЄΘ] = 2 $ЄΘCl_2$ + $Є_2Cl_4$ ziemlich reichlich entstehende Phosgen bleibt mit Kohlenoxyd gemengt; c) indem man in der vorhergehenden Reaction das Kohlenoxyd durch Kohlensäure ersetzt; die Umsetzung, welche der Gleichung $ЄCl_4$ + $ЄΘ_2$ = 2 $ЄΘCl_2$ zu entsprechen scheint, liefert ein mit Kohlensäure gemengtes Gas. Schützenberger hält die Reactionen b und c zur Darstellung des Gases für geeignet, wenn bei der Anwendung desselben eine Beimischung von Kohlenoxyd oder Kohlensäure ohne Nachtheil ist. Er vermuthet, daſs sich Phosgen auch (neben Chlorthionyl) bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Schwefelkohlenstoff bildet.

Chlorkohlenoxyd.

Th. Wilm und G. Wischin (1) empfehlen zur Darstellung von Chlorkohlenoxyd aus Chlor und Kohlenoxyd unter dem Einfluſs des Sonnenlichtes die beiden ganz trocknen Gase in etwa gleich raschem Strom (das Kohlenoxyd etwas vorwiegend) auf den Boden eines 10 Liter fassenden Ballons von weiſsem Glase und die Mischung aus diesem auf den Boden eines zweiten gleich groſsen Ballons zu leiten, in welchem sich die noch unverbundenen Reste der beiden Gase vereinigen. In einen dritten mit dem zweiten verbundenen Ballon tritt dann reines, nur wenig Kohlenoxyd, aber keine Spur von freiem Chlor enthaltendes Phosgen. Zum Verschluſs der Ballons sind durchbohrte Kautschoukpfropfen anzuwenden. Durch geeignete Regulirung des Gaszuflusses kann die Verbindung in continuirlichem Strom von beliebiger Geschwindigkeit, und bei günstiger Witterung beispielsweise durch Einleiten in absoluten, gut abgekühlten Alkohol in einem Tage eine Quantität von 2 bis 3 Pfunden Chlorkohlensäureäther erhalten werden.

Phosphorsulfochlorid.

Das nach Chevrier's Verfahren (2) dargestellte Phos-

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 5; Bull. soc. chim. [2] X, 33. — (2) Jahresber. f. 1866, 114.

phorsulfochlorid kann nach A. v. Flemming (1) von dem gewöhnlich beigemengten Phosphorsuperchlorür (PCl_3) durch kurzes Schütteln mit wenig Wasser befreit werden, wodurch das Sulfochlorür langsamer als das Chlorür zersetzt wird. Das gewaschene Oel giebt bei der Destillation zuerst ein etwas wasserhaltiges, dann aber ein vollkommen reines Product. Ein erheblicher Verlust ist bei dieser Reinigung nicht zu vermeiden.

Fluor.

Nach P. Cillis (2) wird beim Glühen einer Mischung von chlors. Kali und Fluorcalcium reiner Sauerstoff entwickelt; das Fluorcalcium bleibt unverändert im Rückstand. Cillis betrachtet daher Prat's Angaben (3) über Fluor als irrthümlich.

Stickstoff. Salpetrige Säure. Bildung derselben.

F. A. Haarstick (4) findet, dafs die Bildung der salpetrigen Säure aus Ammoniak im Boden hauptsächlich unter dem Einflufs und auf Kosten des Eisenoxyds erfolgt, welches sich zuerst mit dem Ammoniak zu Eisenoxyd-Ammoniak verbinde und später in salpetrigs. Eisenoxyd übergehe. Als Argument hierfür führt Haarstick an, dafs Eisenrost und jeder eisenhaltige Sand angesäuerten Jodkaliumstärkekleister sogleich bläut (5).

O. Loew (6) hat beobachtet, dafs mit einer verdünnten Lösung von Alloxan getränkte Streifen von Filtrirpapier sich beim Trocknen in einer vollkommen ammoniakfreien Atmosphäre röthen, und zwar besonders schnell im directen

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 56; Zeitschr. Chem. 1868, 288; Bull. soc. chim. [2] X, 281. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 660. — (3) Jahresber. f. 1867, 175. — (4) Chem. Centr. 1868, 927. — (5) W. J. Palmer hat Seine in den nordwestlichen Provinzen Ostindiens gesammelten Erfahrungen über Salpeterbildung veröffentlicht (Chem. Soc. J. [2] VI, 318; J. pr. Chem. CV, 297). Nach Ihm findet dieselbe dort nur in der Nähe dicht bewohnter Orte, auf kalkigem Boden, in welchem das Niveau des natürlichen Wassers 20 bis 40 Fufs unter der Oberfläche steht, in reichlichem Grade statt, und zwar nach Seiner Annahme ausschliefslich aus Harnstoff. — (6) Sill. Am. J. [2] XLV, 29; Zeitschr. Chem. 1868, 606.

Sonnenlicht. Er leitet diese Färbung von der mit der Verdunstung des Wassers verbundenen Bildung von salpetrigs. Ammoniak (1) ab, welches nach Seiner Angabe wie freies Ammoniak auf Alloxan wirkt.

Untersalpetersäure.

Nach N. Bunge (2) wird bei der Einwirkung von Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2) auf arsenige Säure aufser Untersalpetersäure, die nur im Anfang rein auftritt, später auch Stickoxydgas entwickelt (3).

Salet (4) hat ein experimentelles Argument für die Ansicht geliefert, dafs der Untersalpetersäuredampf bei niederer Temperatur als $N_2\Theta_4$ (= 2 Vol.) existirt, und dafs diese Verbindung in der Wärme theilweise und zwar mit steigender Temperatur in zunehmendem Grade in zwei Molecule $N\Theta_2$ ($N\Theta_2$ = 2 Vol.) zerfällt (5). Er berechnete zunächst aus den von Deville und Troost bestimmten Dampfdichten der Untersalpetersäure (6) den Betrag der Zersetzung bei den verschiedenen beobachteten Temperaturen auf Grund der Relationen

$$a + b = D; \quad \frac{a}{23} + \frac{b}{46} = 1$$

$$a = 46 - D; \quad b = 2D - 46,$$

in welchen D die auf H = 1 als Einheit bezogene Dichte des gemengten Dampfes, a und b die in demselben enthaltenen Gewichtsmengen von $N\Theta_2$ und $N_2\Theta_4$, 23 die theoretische Dichte von $N\Theta_2$, 46 die von $N_2\Theta_4$ bezeichnet, nach der Formel $\frac{a}{D}$, welche die in der Einheit des Dampfes enthaltene Gewichtsmenge von $N\Theta_2$ ausdrückt (siehe die Tabelle A, S. 178 und vgl. S. 73 die von Naumann berechneten Werthe). Er berechnete sodann unter der Annahme, dafs der Dampf von $N_2\Theta_4$ farblos, derjenige

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 156; f. 1862, 95; f. 1863, 167. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 648; Bull. soc. chim. [2] XI, 237. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1866, 141. — (4) Compt. rend. LXVII, 488; Bull. soc. chim. [2] XI, 479; Phil. Mag. [4] XXXVII, 312; Zeitschr. Chem. 1868, 716. — (5) Vgl. Wurtz' Chimie moderne, p. 156. — (6) Jahresber. f. 1867, 177.

Untersalpetersäure.

von $N\Theta_2$ aber gefärbt ist, die Längen, welche eine auf der Temperatur 26°,7 erhaltene Dampfschichte haben müfste, um mit einer Schichte von constanter und als Einheit gesetzter Länge des auf die unten angegebenen Temperaturen erhitzten Dampfes gleiche Intensität der Färbung zu zeigen. Er bestimmte andererseits, nachdem Er festgestellt hatte, dafs eine dünne heifse Schichte von Untersalpetersäuredampf und eine längere kalte von gleicher Intensität der Farbe auch ein gleiches Absorptionsspectrum geben, die erforderlichen Schichtenlängen mittelst eines sinnreichen Verfahrens direct. Die nahe Uebereinstimmung des Versuchs mit der Theorie ist aus der Tabelle B ersichtlich, in welcher unter „berechnete Längen" die nach der Formel $x = \frac{a}{D} \frac{P}{3.1214 \times 20,26}$ erhaltenen Werthe gegeben sind (P bezeichnet das Gewicht der Volumeinheit des Dampfes bei t°) :

A			B	
Temperatur t°	Gewicht P eines Liters Dampf	$\frac{a}{D}$	Berechnete Schichtenlängen	Gefundene Schichtenlängen
26°,7	3,1214	20,26 pC.	1	1
35,4	2,8975	25,8	1,182	1,18
39,8	2,7745	29,6	1,299	1,28
49,6	2,4793	40,5	1,588	„
60,2	2,1980	53,3	1,852	1,9
70,0	1,9768	66,1	2,066	„
80,6	1,7973	76,9	2,185	2,2
90,0	1,6744	85,1	2,253	„
100,1	1,5892	89,7	2,254	2,3
111,3	1,5144	93,3	2,234	2,25
121,5	1,4519	96,6	2,218	2,24
135,0	1,3814	99,1	2,165	2,20
154,0	1,3082	101,7 *)	2,104	2,12
200,0			1,9	1,95
225,0			1,8	„
250,0			1,7	„
275,0			1,6	1,6
300,0			1,56	1,52

*) entsprechend der etwas zu niedrig gefundenen Dichte.

Diese Zahlen zeigen, dafs die Färbung im Anfang rasch mit der Temperatur steigt, dafs sie ein Maximum erreicht, wenn die Abnahme der Dichtigkeit der Zunahme der Färbung das Gleichgewicht hält, und dafs sie später abnimmt, wenn die Verminderung der Dichte überwiegt.

Salpetersäure.

Nach Schönbein (1) besitzen diejenigen organischen Substanzen, welche Wasserstoffhyperoxyd katalytisch zerlegen (2), auch das Vermögen, salpeters. Salze in ihren Lösungen zu salpetrigs. zu reduciren und die salpetrigs. schliefslich vollständig zu zersetzen. Er beobachtete dieses Verhalten namentlich an frischen Conferven, Hefe und Pilzen im Allgemeinen, sowie an Blutkörperchen. Brunnenwasser, welches mit Zink in bekannter Weise behandelt angesäuerten Jodkaliumstärkekleister bläut, giebt diese Reaction auch nach mehrstündigem Eintauchen einer genügenden Menge frischer Conferven (an reines Wasser geben diese weder salpeters. noch salpetrigs. Salz ab) (3). Manches Brunnenwasser (zu Basel) enthält salpetrigs. Salze, was Schönbein ebenfalls als von der Berührung (des ursprünglich salpetersäurehaltigen Wassers) mit solchen organischen Materien abhängig betrachtet. Durch Gegenwart von Blausäure wird die Wirksamkeit aller dieser Substanzen aufgehoben, kehrt aber mit dem Verdunsten derselben wieder; durch kurzes Eintauchen in siedendes Wasser wird sie fast vollständig zerstört.

(1) Aus Verhandl. der naturforsch. Gesellsch. in Basel 1868, 15 in J. pr. Chem. CV, 208. — (2) Jahresber. f. 1863, 577. — (3) Bezüglich des häufigen Vorkommens salpetrigs. Salze in Pflanzen berichtigt Schönbein Seine frühere Angabe (Jahresber. f. 1863, 159) jetzt (J. pr. Chem. CV, 206) dahin, dafs die angeführte Reaction in manchen Fällen auf der Bildung von activem Sauerstoff und nicht auf der Gegenwart von salpetrigs. Salz beruhte.

Atmosphärische Luft. Gehalt derselben an Ozon, Wasserstoffhyperoxyd.

A. Houzeau (1) bespricht diejenigen Eigenschaften der Luft, welche nach Seiner Ansicht beweisen, dafs der in derselben enthaltene active Stoff Ozon ist (2). Er rechnet dazu auch den schwachen Ozongeruch, welcher besonders auf dem Lande bei Schneefällen bemerklich werde, wenn man nach längerem Aufenthalt im Zimmer ins Freie trete. Er zeigt ferner (3), dafs diese active Substanz nicht Wasserstoffhyperoxyd ist, wiewohl das Vorhandensein desselben nach dem, was über seine Bildung bei Oxydationsprocessen bekannt ist, sich in der Luft allerdings erwarten liefs. Es gelang Houzeau weder in den ersten Antheilen des auf dem Lande fallenden Regens, noch in dem Thau, der sich (im Juni des Nachts) aus einer sehr activen Luft niederschlug, nach dem S. 146 angegebenen Verfahren Wasserstoffhyperoxyd aufzufinden, während vergleichende Versuche ergaben, dafs bei der Verdichtung von Wasserdampf in einer Atmosphäre, die eine geringe Menge von Wasserstoffhyperoxyd enthält, diese Verbindung in dem verdichteten Wasser mit Sicherheit nachweisbar ist, und andererseits zeigten, dafs sie bei dem Verdampfen von Wasser in einer reinen Atmosphäre nicht *gebildet* wird. — A. Schönbein (4) hat dagegen beobachtet, dafs nicht nur das Wasser der Gewitterregen, sondern auch Regenwasser überhaupt, wenn es durch Guajactinctur milchig gemacht wurde, sich auf Zusatz von wässerigem Malzauszug rasch bläut, und dafs solches Wasser diese Eigenschaft durch alle diejenigen Substanzen, welche Wasserstoffhyperoxyd katalytisch zerlegen, sogleich, ziemlich schnell auch bei der Aufbewahrung verliert. Er schliefst daher, dafs in dem

(1) Compt. rend. LXVI, 491; Bull. soc. chim. [2] X, 229 und XI, 465; Zeitschr. Chem. 1868, 375; Chem. Centr. 1868, 316, 317. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1867, 179. — (3) Compt. rend. LXVI, 314; Ann. chim. phys. [4] XIV, 305. — (4) Aus Verhandl. der naturforschenden Gesellsch. in Basel 1868 in J. pr. Chem. CVI, 270; N. Repert. Pharm. XVIII, 364.

Regenwasser kleine Mengen von Wasserstoffhyperoxyd enthalten sind, und dafs dieses letztere auch ein constanter, wiewohl nur spurweise vorhandener und nach der Stärke der electrischen Entladungen (die die wesentliche Ursache seiner Bildung sind) an Menge variirender Bestandtheil der Atmosphäre ist. Im Wasser von Gewitterregen hatte übrigens schon Meissner (1) Wasserstoffhyperoxyd aufgefunden.

Accessorische Bestandtheile der atmosphärischen Luft.

H. Reinsch (2) hat bei der Fortsetzung Seiner Studien (3) über accessorische Bestandtheile der atmosphärischen Luft neben anderen Substanzen (unter welchen auch Anilin sein soll) einen geringen Gehalt an Phosphorsäure und Schwefelsäure constatirt. In 25 Kubikmetern Luft, die durch verdünntes Ammoniak und hierauf durch salzsäurehaltiges Wasser gesogen wurde, war die Menge dieser beiden Säuren nicht genau bestimmbar (das erhaltene unreine Gemenge von schwefels. und phosphors. Natron und Kali betrug 23 Mgrm.).

Ammoniak. Ammonium (-Amalgam).

H. Landolt (4) ist durch die von Wetherill (5) und Pfeil und Lippmann (6) ausgesprochene Ansicht, dafs das s. g. Ammoniumamalgam kein Ammonium enthalte, sondern nur mechanisch durch Gasblasen aufgetriebenes Quecksilber sei, zu einigen Versuchen über diesen Körper veranlafst worden. Er erhielt aus electrolytisch dargestelltem, rasch mit kaltem Wasser abgewaschenem Amalgam (7) bei der Zersetzung mit Salzsäure auf 1 Vol.

(1) In S. Schrift : Untersuchungen über den Sauerstoff. Hannover 1863. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXX, 282. — (3) Jahresber. f. 1865, 153. — (4) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 346; Zeitschr. Chem. 1869, 429; Bull. soc. chim. [2] XII, 37. — (5) Jahresber. f. 1865, 277. — (6) Jahresber. f. 1866, 144. — (7) Der angewendete Apparat bestand aus einer Glasschale und einem auf einem niedrigen Dreieck in diese eingesetzten Thonschälchen (Boden einer Thonzelle). In beide wurde eine Schicht Quecksilber und darüber eine Lösung von Chlorammonium oder schwefels. Ammoniak gegossen, und der positive Pol einer Batterie von 6 bis 10 Grove'schen Elementen in das Quecksilber der Glas-

Ammonium (Amalgam).

Wasserstoff 2,15 bis 2,4 Vol. Ammoniak, welche Zahlen, da ein Verlust von Wasserstoff bei dem Versuch nicht zu vermeiden ist, auf das schon von Davy (1) gefundene und den Zersetzungsproducten des Ammoniums entsprechende Verhältnifs von 1 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Ammoniak hindeuten. 100 Thl. Quecksilber nahmen in verschiedenen Versuchen die Elemente von 0,054 bis 0,090 Thl. Ammonium auf, im Maximum bei der Zersetzung 15,2 Vol. Ammoniak und 7,6 Vol. Wasserstoff entsprechend. Das s. g. Amalgam scheint demnach allerdings Ammonium zu enthalten, wofür auch der Umstand spricht, dafs Ammoniak und Wasserstoff einzeln weder im freien Zustande noch im Entwickelungsmoment von Quecksilber absorbirt werden. Gleichwohl ist dasselbe in seinem Verhalten zu Metallsalzen von dem Kalium- und Natriumamalgam ganz verschieden, sofern es in Lösungen von salpeters. Silberoxyd, schwefels. Kupferoxyd oder Eisenchlorid in gewöhnlicher Weise zerfällt, ohne eine Spur dieser Metalle zu reduciren. Seine Natur bleibt daher räthselhaft. Salzs. Trimethylamin giebt nach Landolt, wenn es frei von Salmiak ist, kein Amalgam (2).

Dissociation der Verbindungen von Ammoniak mit Chlormetallen.

F. Isambert (3) hat die Dissociation einiger Verbindungen von Chlormetallen mit Ammoniak in derselben Weise, wie Debray (4) die des Kalkspathes und mit folgendem Resultat untersucht. Chlorsilber-Ammoniak. Chlorsilber bildet mit Ammoniak aufser der schon bekannten Verbindung $2 AgCl, 3 NH_3$, welche oberhalb 20° entsteht, noch eine an Ammoniak reichere, $AgCl, 3 NH_3$, welche sich zwischen 0° und 15° bildet. Wird eine dieser Ver-

schale, der negative in das des Thonschälchens eingetaucht. Das Anschwellen geht in dem letzteren langsam und ohne Entwickelung von Gasblasen vor sich, so lange der Punkt der Sättigung nicht erreicht ist. — (1) L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., I, 530. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 144. — (3) Compt. rend. LXVI, 1259; Zeitschr. Chem. 1868, 570. — (4) Jahresber. f. 1867, 85.

Dissociation der Verbindungen von Ammoniak mit Chlormetallen.

bindungen erhitzt, so bleibt die Tension des abgeschiedenen Ammoniaks für dieselbe Temperatur constant und steigt mit Erhöhung der Temperatur, auch wenn ein beträchtlicher Theil des Ammoniakgases entfernt wird. Geht man von der an Ammoniak reicheren Verbindung aus, so wird der Druck, nachdem etwa die Hälfte des Ammoniaks abgeschieden und aus dem Apparat entleert ist, für kurze Zeit veränderlich, geht aber alsdann in den constanten der Verbindung $2\,AgCl, 3\,NH_3$ entsprechenden über. Der letztere beträgt bei 68° 760 MM.; die Tension der Verbindung $AgCl, 3\,NH_3$ bei 21° 800 MM. Bei diesen Temperaturen können die Verbindungen sich demnach nnter dem atmosphärischen Druck nicht bilden. Aus beiden läfst sich in einer Faraday'schen Röhre flüssiges Ammoniak darstellen; beträgt die Temperatur des abgekühlten Schenkels etwa 13°,5, so mufs die Verbindung $AgCl, 3\,NH_3$ auf 56°, die Verbindung $2\,AgCl, 3\,NH_3$ auf 103° erhitzt werden. Jodsilber und Cyansilber nehmen nur wenig Ammoniak auf; die Verbindungen zeigen ein ähnliches Verhalten. Chlorcalcium bildet nach Isambert mit Ammoniak die Verbindungen $CaCl, NH_3$; $CaCl, 2\,NH_3$; $CaCl, 4\,NH_3$. Die beiden letzteren geben bei gleichbleibender Temperatur constante Dissociationstensionen, die in ähnlicher Weise wie bei den hervorgehenden mit der Temperatur wachsen. Wenn die Hälfte des Ammoniaks aus der Verbindung $CaCl, 4\,NH_3$ abgeschieden ist, so geht die Tension plötzlich in die der Verbindung $CaCl, 2\,NH_3$ über. Die Verbindung $CaCl, NH_3$ wird schwierig und nur bei höherer Temperatur zersetzt. Ein ähnliches Verhalten zeigen ferner das bisher nicht bekannte Jodcalcium-Ammoniak, $CaJ, 3\,NH_3$, und eine zweite nicht genauer untersuchte Ammoniakverbindung des Jodcalciums, ferner Chlorzink-Ammoniak, $ZnCl, 3\,NH_3$, und Chlormagnesium-Ammoniak, $MgCl, 3\,NH_3$, welche durch Erhitzen in die Verbindungen $ZnCl, 2\,NH_3$ und $MgCl, 2\,NH_3$ übergehen, sowie Quecksilberchlorür-Ammoniak, Hg_2Cl, NH_3. — Wenn das Ammoniak

mit der absorbirenden Substanz keine Verbindung eingeht, so bleibt die Tension des durch Erhitzen abgeschiedenen Gases für dieselbe Temperatur nicht constant, sondern wird rasch in dem Maſse schwächer, wie die Menge des Gases im Apparat sich verringert. Holzkohle, die Ammoniak absorbirt hat, verhält sich daher einer wässerigen Lösung von Sauerstoff oder Kohlensäure analog und dasselbe findet auch bei der wässerigen Lösung des Ammoniaks statt, was beweist, daſs diese wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur und unter normalem Druck keine Verbindung enthält.

Schwefelammonium.

A. Horstmann (1) hat die Dampfdichte des Schwefelammoniums nach der Bunsen'schen Methode (2) bestimmt. Das Dampfgefäſs wurde zuerst mit Ammoniak (aus Ammoniakflüssigkeit entwickelt und durch Aetzkalk und Kalihydrat getrocknet) gefüllt und das (aus Schwefelantimon dargestellte, über gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser aufgefangene) Schwefelwasserstoffgas in beliebiger Menge und mit der erforderlichen Geschwindigkeit zugeleitet. Der Zutritt der Luft war durch einen Ansatz an die Dampfröhre, in welchen die Zuleitungsröhren eingesetzt waren und durch welchen der Ueberschuſs der Gase austrat, unschädlich gemacht. Die gebildete Verbindung schied sich nach dem Erkalten des Apparats an der Gefäſswandung in farblosen Krystallen ab und beim Oeffnen unter Wasser füllte sich das Gefäſs, ohne daſs eine Luftblase zurückblieb. Die erhaltenen Resultate sind aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich, in welcher unter a die Dichte der Mischung gegeben ist, welche sich aus der theoretischen Dichte des Schwefelwasserstoffs (1,175) und des Ammoniaks (0,587) unter der Annahme berechnet, daſs

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 74; Zeitschr. Chem. 1868, 463; N. Arch. phys. nat. XXXII, 236; Bull. soc. chim. [2] XI, 141. — (2) Jahresber. f. 1867, 83.

die beiden Gase unverbunden in derselben enthalten sind, unter b diejenige, welche sich ergiebt, wenn in der Mischung eine Verbindung von 2 Vol. Ammoniak und 1 Vol. Schwefelwasserstoff mit der Dichte 1,26 (wie sie Deville und Troost angeben) angenommen wird.

Schwefel-ammonium.

Temperatur	Beobachtete Dichte	Volumprocente von		Berechnete Dichte	
		NH_3	HS	a	b
85°,9	0,622	93,57	6,43	0,625	0,68
80,0	0,653	89,28	10,72	0,650	0,75
85,6	0,750	72,24	27,76	0,750	1,10
56,4	0,768	71,65	28,35	0,754	1,12
—	—	66,66	33,33	0,783	1,26
84,1	0,832	59,90	40,10	0,823	1,25
—	—	50,00	50,00	0,881	1,22
56,9	0,947	39,93	60,07	0,940	1,22

Aus der Uebereinstimmung der beobachteten mit der unter a gegebenen berechneten Dichte folgert Horstmann, dafs bei den Temperaturen und unter den Bedingungen der Versuche Ammoniak und Schwefelwasserstoff sich nicht verbinden (1).

Ammoniak-salze.

E. Brücke (2) hat sich davon überzeugt, dafs auch die neutralen Ammoniaksalze starker Säuren (weins. Natron-Ammoniak, oxals. und salpeters. Ammoniak, Chlorammonium und selbst eine mit Ammoniak neutralisirte

(1) Vgl. Jahresber. f. 1863, 17. — Wenn auch hiernach eine Verbindung von 2 Vol. Ammoniak und 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas, von der Dichte 1,26 (wie Deville und Troost angeben) unter den obwaltenden Verhältnissen sich nicht bildet, so könnte doch immerhin eine Vereinigung beider Gase ohne Volumveränderung stattgefunden haben, wie diefs Bineau (Ann. chim. phys. [2] LXVIII, 418) für die Verbindung NH_3S angegeben hat. Die Frage, ob eine derartige Verbindung unzersetzt in Dampfform bestehen kann, ist wie bei den anderen Ammoniumverbindungen, dem PCl_5 und analogen Körpern bekanntlich noch nicht definitiv entschieden. *A. Str.* — (2) Wien. acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 20; J. pr. Chem. CIV, 478; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 97.

saure Lösung von Chlorcalcium) in ihren Lösungen an der Luft Ammoniak verlieren und saure Reaction annehmen (1). Vgl. bei Thierchemie.

Neutrales kohlens. Ammoniak.

Das bis jetzt nicht in festem Zustande bekannte neutrale kohlens. Ammoniak bleibt nach E. Divers (2) als mehlige, halbkrystallinische Masse zurück, wenn das anderthalb-kohlens. Salz mit wässeriger Ammoniakflüssigkeit behandelt wird. Krystallisirt erhält man es, indem man das anderthalb-kohlens. Salz in einem geschlossenen Gefäfs einige Tage mit Ammoniakflüssigkeit digerirt, dann unter Abkühlung Ammoniakgas einleitet, nach erfolgter Auflösung noch anderthalb-kohlens. Salz zusetzt und dasselbe durch gelindes Erwärmen löst. Aus der klaren Lösung scheidet sich beim Erkalten das neutrale Salz als durchsichtige Krystallisation von dem Aussehen des Kieselfluorkaliums ab, welche durch Schütteln vereinigt und von der Mutterlauge durch Pressen getrennt, eine weiche Masse von Seideglanz bildet. Die Zusammensetzung des krystallisirten Salzes entspricht der Formel $Ꞓ(NH_4)_2Θ_3 + H_2Θ$. Es ist sehr leicht in Wasser und in ungefähr 70 Vol. Weingeist löslich. Es schmilzt bei gelindem Erhitzen im geschlossenen Rohr unter Bildung eines halbkrystallinischen Sublimates und erstarrt beim Erkalten zu Prismen. An der Luft verändert es sich rasch, verliert seinen Glanz und geht unter Verlust von Ammoniak zuerst in eine feuchte Masse über, die später zu einem weifsen Pulver des sauren Salzes zerfällt. Auch in verschlossenen Gefäfsen wird es allmälig feucht.

Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphor.

Nach Blondlot (3) geht gewöhnlicher Phosphor durch längere Berührung mit überschüssigem wässerigem Ammoniak in verschlossenen Gefäfsen nach anfänglicher

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 118; f. 1863, 174. — (2) Phil. Mag. [4] XXXVI, 125; J. pr. Chem. CV, 478; Chem. Centr. 1869, 167; N. Repert. Pharm. XVIII, 179; Bull. soc. chim. [2] XI, 409. — (3) Compt. rend. LVII, 1250; J. pharm. [4] IX, 9; Bull. soc. chim. XI. 350; Zeitschr. Chem. 1869, 314; Chem. Centr. 1869, 581.

Bildung von Phosphorwasserstoff in eine schwarze zerreibliche Substanz über, welche, nachdem ihr etwa noch beigemengter gewöhnlicher Phosphor durch Digestion mit Schwefelkohlenstoff und schwacher Kalilauge entzogen worden ist, sich an der Luft selbst in gelinder Wärme nicht entzündet. Das Pulver nimmt bei Luftzutritt, indem es etwas Ammoniak ausgiebt, eine gelbe Farbe und zugleich einen schwefelwasserstoffähnlichen Geruch an, wird aber durch Ammoniak wieder geschwärzt. Auf 200° erhitzt färbt es sich unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff roth oder, in einer Atmosphäre von Kohlensäure, rothgelb. Die Zusammensetzung dieser Substanz, welche der vor 70 Jahren von Pelletier und Anderen beobachteten (1) ähnlich oder mit ihr identisch ist, wurde nicht ermittelt.

Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphor.

Pyrophosphaminsäuren.

J. H. Gladstone (2) hat Seine Untersuchungen über die Amide der Pyrophosphorsäure fortgesetzt. Pyrophosphaminsäure, $P_2NH_5\Theta_6$, entsteht, aufser in der früher (3) angegebenen Weise, auch bei der Zersetzung der Tetraphosphamide (siehe S. 189); sie scheint sich ferner nach folgenden Methoden erhalten zu lassen. Sättigt man Pyrophosphorsäure mit Ammoniak und fügt Barythydrat unter Vermeidung eines Ueberschusses hinzu, so wird ein weifser Niederschlag von dem Verhalten des pyrophosphamins. Baryts gefällt (der sich beim Erhitzen schwärzt, unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung eines Sublimats); mit überschüssigem Baryt wird nur pyrophosphors. Salz erhalten. Der Erfolg ist analog, wenn statt des Barythydrats essigs. Blei oder Eisenchlorid angewendet wird. Ein Salz von der Zusammensetzung des pyrophosphamins. Eisenoxyds bildet sich ferner 1) wenn das unlösliche pyrophosphors. Eisenoxyd (4) bei Gegenwart

(1) L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., I, 850. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 64; L. R. Soc. Proc. XV, 510; im Ausz. J. pr. Chem. CIV, 347; Zeitschr. Chem. 1868, 373; Chem. Centr. 1868, 276; Bull. soc. chim. [2] XII, 38. — (3) Jahresber. f. 1864, 151. — (4) Jahresber. f. 1867, 147.

Pyrophosphamin-säuren.

von viel Salmiak gefällt wird; 2) wenn pyrophosphors. Eisenoxyd in Ammoniak gelöst und durch Schwefelsäure gefällt und 3) wenn das lösliche pyrophosphors. Eisenoxyd aus der schwefels. Lösung durch Ammoniak gefällt wird. Die so erhaltene Verbindung weicht aber von dem gewöhnlichen Salze dadurch ab, dafs sie in pyrophosphors. Natron und in Eisenchlorid, in geringem Grade auch in Wasser löslich ist und durch kalte verdünnte Schwefelsäure zersetzt wird. Sie ist daher entweder als eine lösliche Modification des pyrophosphamins. Eisenoxyds, $P_2(NH_2)Fe_2\Theta_6 + H_2\Theta$, oder vielleicht nur als pyrophosphors. Eisenoxyd-Ammoniakdoppelsalz, $P_2(NH_4)Fe_2\Theta_7$ (1), zu betrachten. Durch Kochen mit sehr verdünnter Schwefelsäure wird sie nicht in das gewöhnliche Salz verwandelt. Kupfersalze geben ein ähnliches Resultat. — Die Pyrophosphodiaminsäure wird am besten durch den weifsen flockigen Niederschlag characterisirt, welchen Eisenchlorid aus der stark sauren erhitzten Lösung fällt; zur sicheren Unterscheidung von pyrophosphors. Eisenoxyd ist aber das Verhalten dieses Niederschlages beim Erhitzen zu prüfen. Pyrophosphors. Eisenoxyd schmilzt ohne Schwärzung, das pyrophosphodiamins. Salz schmilzt nicht, schwärzt sich, entwickelt Ammoniak und bildet ein Sublimat. — Pyrophosphotriaminsäure, $P_2N_3H_7\Theta_4$ (2), wird am reichlichsten nach folgendem Verfahren erhalten. Man sättigt Phosphoroxychlorid ohne abzukühlen mit Ammoniakgas, erhitzt das Product auf 220° und kocht es zuletzt kurze Zeit mit Wasser, wodurch alles Unlösliche in die Triaminsäure übergeht. — Bezüglich der Bildungsweise dieser Aminsäuren aus Phosphoroxychlorid nimmt Gladstone an, dafs sich das letztere in der Kälte mit 2 Mol. Ammoniak zu dem Amide $P(NH_2)Cl_2\Theta$, beim Erhitzen mit 4 Mol. zu dem Amide $P(NH_2)_2Cl\Theta$ umsetzt. Die Bildung der Diaminsäure aus diesen Amiden erfolgt

(1) $Fe_2 = 56$. — (2) Jahresber. f. 1866, 147.

in zwei Phasen, welche sich in je einer Gleichung zusammenfassen lassen.

Pyrophosphamin-säuren.

Primäres Amid — Pyrophosphodiaminsäure

$$\text{I. } 2\,P(NH_2)Cl_2\Theta + 3\,H_2\Theta = 4\,HCl + \left.\begin{matrix}PNH_2(H\Theta)\Theta \\ PNH_2(H\Theta)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$$

Secundäres Amid

$$\text{II. } 2\,P(NH_2)_2Cl\Theta + 3\,H_2\Theta = 2\,NH_4Cl + P_2(NH_2)_3H_3\Theta_5.$$

Aus der Diaminsäure entstehen durch Einwirkung von Metallchloriden die pyrophosphamins. Salze nach der Gleichung :

$$P_2(NH_2)_2H_2\Theta_5 + H_2\Theta + 3\,MCl = NH_4Cl + 2\,HCl + P_2(NH_2)M_3\Theta_6.$$

Die Triaminsäure bildet sich aus einem Amidochlorid von unbekannter Zusammensetzung.

Tetraphosphamide.

In einer zweiten Abhandlung beschreibt Gladstone (1) einige andere, durch die Einwirkung des Wassers auf die Amide des Phosphoroxychlorids entstehende Verbindungen, welche Er als Abkömmlinge einer Tetraphosphorsäure und folglich als Tetraphosphamide betrachtet. Sättigt man Phosphoroxychlorid bei niederer oder mäfsig hoher Temperatur mit Ammoniak, so löst sich die gebildete weifse Masse bis auf wenig Pyrophosphotriaminsäure in Wasser. Alkohol fällt aus dieser Lösung entweder eine klebrige Flüssigkeit, oder einen festen leichten Niederschlag, bisweilen auch einen klebrigen Körper, der ein Gemenge der beiden anderen zu sein scheint. Die flüssige Verbindung entspricht, nachdem sie durch Waschen mit Alkohol oder durch wiederholtes Fällen mittelst Alkohol aus der wässerigen Lösung gereinigt und im Vacuum getrocknet worden, der Formel $P_4N_6H_{17}\Theta_{11}$. Sie ist sehr hygroscopisch, erträgt eine Temperatur von 100° ohne

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 261; Chem. Centr. 1868, 849; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 602; J. pr. Chem. CV, 290; Bull. soc. chim. [2] XII, 38.

Tetraphosphamide. Zersetzung, entwickelt mit kalter Kalilauge Ammoniak und zerfällt durch kochende Salzsäure unter Bildung von gewöhnlicher Phosphorsäure und Salmiak. Mit Ammoniak bildet sie eine wenig in Wasser und nicht in Alkohol lösliche flüssige Verbindung, aus welcher durch verdünnte Säuren die ursprüngliche Substanz abgeschieden wird. In wässeriger Lösung erzeugt sie mit vielen Metallsalzen feste Niederschläge, scheint aber gleichzeitig verändert zu werden, da keine dieser Verbindungen mehr als 3 Atome Stickstoff auf 4 Atome Phosphor enthält und bei der Zersetzung derselben durch Säuren auch feste Tetramide und Pyrophosphaminsäuren entstehen. Gladstone betrachtet sie nach ihrem Verhalten zu Kalilauge als das Terammoniumsalz der *Tetraphosphodiaminsäure*, $P_4(NH_2)_2(NH_4)_3H\Theta_{11}$. — *Tetraphosphotetraminsäure*, $P_4(NH_2)_4H_2\Theta_9$. Man erhält diese feste Säure, entweder indem man die flüssige Verbindung mit einem Metallsalz fällt und den Niederschlag durch eine Säure zersetzt, oder zweckmäſsiger, indem man den oben erwähnten klebrigen Körper in Wasser löst, mit einem groſsen Ueberschuſs einer Mineralsäure versetzt, mit Alkohol fällt und diese Behandluug so oft wiederholt, bis der Niederschlag in Wasser schwerlöslich und nach dem Trocknen zerreiblich wird. Sie entsteht ferner aus der flüssigen Säure, wenn diese mehrere Stunden mit Wasser gekocht oder mit Alkalien oder starken Säuren behandelt wird. Gewöhnlich ist ihre Bildung von der der Pyrophosphodiamin- oder -triaminsäure u. a. begleitet. Sie verbindet sich mit Basen und wird aus diesen Verbindungen durch Säuren scheinbar unverändert wieder abgeschieden. Sie scheint zwei Ammoniaksalze zu bilden, von welchen das durch Alkohol aus der wässerigen Lösung gefällte von der Formel $P_4(NH_2)_4H(NH_4)\Theta_9$ alles Ammoniak im Vacuum abgiebt. Gladstone untersuchte ferner zwei Silbersalze, $P_4N_4H_4Ag_6\Theta_9$ und $P_4N_4H_8Ag_2\Theta_9$. — *Tetraphosphopentazotsäure.* Sättigt man das Phosphoroxychlorid rasch mit Ammoniak, so erhitzt sich die Masse stark und

Tetraphosphamide.

hinterläfst bei der Behandlung mit Wasser einen Körper, der nicht Pyrophosphotriaminsäure ist. Reiner erhält man denselben, indem man das mit Ammoniak gesättigte Product über 200°, aber nicht bis zur Verflüchtigungstemperatur des Salmiaks erhitzt und mit Wasser auszieht. Die zurückbleibende unlösliche Tetraphosphopentazotsäure hat die Formel $P_4N_5H_9\Theta_7$. Sie wird durch Wasser ziemlich leicht und in der Siedehitze schnell unter Bildung von Pyrophosphaminsäuren zersetzt; eine ähnliche Umwandlung erfährt sie allmälig auch im trockenen Zustande und bei gewöhnlicher Temperatur. Ihre Salze sind unlöslich oder fast unlöslich. Gladstone untersuchte das Ammoniaksalz, $P_4N_5H_8(NH_4)\Theta_7$, das Kalisalz, $P_4N_5H_8K\Theta_7$, und die Silber-, Kupfer- und Bleisalze, die aber nicht von constanter Zusammensetzung erhalten wurden. Er betrachtet durch diese Resultate die Existenz von Verbindungen, die den Pyrophosphaminsäuren ähnlich sind und 4 Atome Phosphor enthalten, als erwiesen, wiewohl wegen der Schwierigkeit, welche die amorphe Beschaffenheit der Säuren und ihrer Salze und der Mangel aller scharfen Charactere der Reindarstellung derselben entgegenstellt, ihre Formeln nicht als ganz sicher zu betrachten sind. Wir verweisen daher auch bezüglich der für ihre Bildung und Metamorphosen gegebenen Entwickelungen auf die Abhandlung.

Sulfotriphosphamid.

Die Einwirkung des Ammoniaks auf Phosphorsulfochlorid, über welche bereits Angaben von Schiff (1), Baudrimont (2) und Gladstone (3) vorliegen, ist von Chevrier (4) auf's Neue untersucht worden. Nach Seiner Beobachtung nimmt das Phosphorsulfochlorid, wenn die Einwirkung des Ammoniaks durch öfteres Durcharbeiten und gelindes Erwärmen der erstarrenden Masse befördert

(1) Jahresber. f. 1857, 99. — (2) Ann. chim. phys. [4] II, 85. — (3) Jahresber. f. 1865, 159. — (4) Compt. rend. LXVI, 748; Zeitschr. Chem. 1868, 538; Chem. Centr. 1868, 557.

Sulfotriphosphamid.

wird, 6 Molecule desselben (60 pC. seines Gewichts) auf. Wird das Product mit Wasser rasch ausgelaugt, so geht Chlorammonium in Lösung, während *Sulfotriphosphamid*, N_3, PS, H_6, als fester gelber amorpher Körper zurückbleibt. Dasselbe hat bei 13° das specif. Gew. 1,7, verändert sich beim Erhitzen erst gegen 200° unter Entwickelung von Schwefelammonium, löst sich in Weingeist, Aether und Schwefelkohlenstoff nur sehr wenig und nicht in Wasser, von welchem es aber, besonders leicht in der Wärme, zersetzt wird; hierbei bildet sich sulfophosphors. Ammoniak. Mit Kalilauge erhitzt giebt es Ammoniak aus, durch rauchende Salpetersäure wird es mit Heftigkeit oxydirt. Seine Bildung entspricht der Gleichung $PSCl_3 + 6 NH_3 = 3 NH_4Cl + N_3PSH_6$. Giefst man Phosphorsulfochlorid in kleinen Antheilen in überschüssige Ammoniakflüssigkeit, so entsteht unter bedeutender Erhitzung Chlorammonium und sulfophosphors. Ammoniak, welches letztere sich aber bei dem Verdampfen sowohl im Vacuum als in der Wärme zersetzt.

Metalle. Oxydation einiger Metalle im Kreise des galvanischen Stroms.

F. Wöhler (1) hat einige Beobachtungen über die Oxydirbarkeit der Metalle durch den nascirenden, electrolytisch abgeschiedenen Sauerstoff mitgetheilt. Leitet man den von mehreren Bunsen'schen Elementen erzeugten Strom durch mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser, indem man als positiven Pol eine *Silber*platte anwendet, so überzieht sich diese mit einer schwarzen amorphen Kruste von Silbersuperoxyd (in Ammoniak unter heftiger Entwickelung von Stickgas löslich), welche später eine schwache Sauerstoffentwickelung giebt, während sich gleichzeitig in der Flüssigkeit ein lösliches Silbersalz bildet. Ozon tritt bei dieser Electrolyse auch dann nicht auf, wenn die Stromstärke genügt, um dasselbe bei Anwendung eines positiven Platinpols zu bilden. Ersetzt man die verdünnte

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 263, 375; Zeitschr. Chem. 1868, 385; Chem. Centr. 1868, 889; Bull. soc. chim. [2] X, 352.

Oxydation einiger Metalle im Kreise des galvanischen Stroms.

Schwefelsäure durch eine Lösung von salpeters. Kali, so entsteht kein Superoxyd, sondern die ganze Flüssigkeit erfüllt sich mit hellbraunem Silberoxyd. In einer Lösung von zweifach-chroms. Kali überzieht sich das Silber mit einem röthlich-schwarzen krystallinischen Beschlag von chroms. Silberoxyd, ohne Superoxyd, in einer Lösung von Ferrocyankalium mit weifsem amorphem Ferrocyansilber. — Auf metallischem *Blei* bildet sich in angesäuertem Wasser unter gleichen Bedingungen sogleich braunes Superoxyd, auf *Thallium* schwarzes Trioxyd. *Palladium* läuft als positiver Pol in schwefelsäurehaltigem Wasser oder in einer Lösung von zweifach-chroms. Kali bunt an und überzieht sich innerhalb einiger Stunden mit einer schwarzen Schichte, die in Salzsäure unter Entwickelung von Chlor, in Oxalsäure unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von Oxydulsalz löslich ist und demnach das Oxyd PdO_2 zu sein scheint; gleichzeitig scheidet sich am negativen Pol wenig amorphes Palladium ab. *Osmium* bildet in der Form von undichtem Metall Osmiumsäure, die sich bei Anwendung von verdünnter Natronlauge (statt der Säure) mit gelber Farbe löst; am negativen Pol schlägt sich eine dünne Lage von Metall nieder. *Ruthenium* zeigt ein ähnliches Verhalten. Natürliches *Osmium-Iridium* wird, wenn es unter Natronlauge durch einen Platindraht mit dem positiven Pol verbunden ist, sogleich und zwar bei Anwendung des aus Blättchen bestehenden Minerals so rasch zersetzt, dafs man in kurzer Zeit eine orangegelbe Lösung von osmiums. und ruthens. Natron erhält, während sich der negative Pol durch reducirtes Metall schwärzt. Das rückständige abgewaschene Osmium-Iridium giebt mit Königswasser eine grüne Lösung, welche sich beim Erhitzen rothgelb färbt und aus welcher Chlorammonium alsdann schwarzes Iridiumdoppelsalz fällt.

Kalium. Kohlens. Kali.

A. Vogel (1) macht auf den Phosphorsäuregehalt des kohlens. Kali's, der daraus auch in andere Kalipräparate übergeht, aufmerksam. Gereinigtes kohlens. Kali aus Pottasche ergab Ihm 0,2 pC., kohlens. Kali aus gereinigtem Weinstein 0,12 bis 0,15 pC. Phosphorsäure.

Kieselfluorkalium.

F. Stolba (2) hat weitere Mittheilung über Kieselfluorkalium (3) gemacht. Das frisch gefällte Salz ist nicht amorph, sondern erscheint unter dem Mikroscop, besonders nach Zusatz von etwas Weingeist, aus kleinen Würfelchen bestehend. Der kalt gefällte gallertige Niederschlag hält nach dem Abtropfen auf dem Filter etwa 65 pC., der heifs gefällte 46 pC. Wasser zurück. Das Salz ist in den Lösungen neutraler Kalisalze in geringerer Menge als in Wasser und um so weniger löslich, je concentrirter sie sind; von den Lösungen anderer Salze und von verdünnten Säuren wird es dagegen leichter als von Wasser aufgenommen.

Ein Theil Kieselfluorkalium erfordert von den Lösungen der nachstehenden Salze die beigesetzten Mengen :

Lösung von KO, SO_3		Lösung von KNO_6	
enthaltend 9,92 pC.	bei 17° 24066 Th.	enthalt. 18,4 pC.	bei 15° 125000 Th.
6 „	18° 17858 „	8,7	15° 43478
5 „	17° 19530 „	8,8	100° 1735
1 „	17° 10721 „	4,3	15° 85714
		1,0	15° 10203
Lösung von KCl		**Lösung von NH_4Cl**	
enthaltend 25 pC.	bei 17° 40070 Th.	enthalt. 26,3 pC.	bei 17° 358 Th.
18,4	17° 38352 „	15 „	15° 306
13,4	14° 41254 „	10 „	15° 339
6,7	12° 24032 „	5 „	15° 436
0,65	17° 1200 „		
0,45	18° 1095 „		

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868; N. Repert. Pharm. XVIII, 52; Zeitsch. Chem. 1868, 730. — (2) J. pr. Chem. CIII, 396; Zeitschr. Chem. 1868, 575; Chem. Centr. 1868, 536; Zeitsch. anal. Chem. VIII, 69; Bull. soc. chim. [2] X, 361. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1858, 129; f. 1863, 209; f. 1866, 195.

1 Thl. Kieselfluorkalium erfordert ferner zur Lösung:

Kieselfluorkalium.

Salzsäure von	26,5	14,1	9,6	2,7	1,8 pC.
bei 14°	337	340	327	376	409 Th.

Salzsäure von	25,7	13,6	9,2	2,4 pC.
bei 15°	307	303	313	319 Th.

Stolba stellte weiter fest, 1) daſs Kieselfluorkalium sich mit überschüssigem Chlorammonium beim Erhitzen zu Chlorkalium und Kieselfluorammonium umsetzt; 2) daſs es beim Kochen mit Wasser und Magnesia oder kohlens. Kalk in analoger Weise wie durch Alkalien zersetzt wird, das Fluorkalium aber theilweise zugleich in Kali oder kohlens. Kali übergeht; und 3) daſs aus einer Mischung, wie sie bei der Zersetzung von Kieselfluorkalium mit Alkalien entsteht, durch Zusatz einer entsprechenden Menge von Säure Kieselfluorkalium regenerirt wird, das durch Alkohol und essigs. Kali zum gröſsten Theil ausgeschieden werden kann.

Ueberjods. Kali.

C. Rammelsberg (1) berichtete, nach Untersuchungen von P. Groth, über die Krystallform und das optische Verhalten des halb-überjods. Kali's ($K_4J_2\Theta_9 + 9 H_2\Theta$).

Cäsium. Kieselfluorcäsium.

C. Preis (2) hat das Kieselfluorcäsium untersucht. Das specifische Gewicht desselben beträgt bei 17°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, 3,3756 (3). Das Salz löst sich bei 17° in 166 Th. Wasser, reichlicher in heiſsem und krystallisirt aus der heiſs gesättigten wässerigen Lösung beim Erkalten in glänzenden Octaëdern mit Andeutung der Würfelflächen, aus verdünnteren Lösungen durch freiwillige Verdunstung in Würfeln mit abgestumpften Ecken. Durch Alkohol, in welchem es ganz unlöslich ist, wird es aus der wässerigen Lösung als sehr fein kry-

(1) Pogg. Ann. CXXXIV, 536. — (2) J. pr. Chem. CIII, 410; Zeitschr. Chem. 1868, 576; Chem. Centr. 1868, 537; Bull. chim. [2] X, 361. — (3) Bezüglich der specif. Gewichte der anderen alkalischen Kieselfluormetalle vgl. Jahresber. f. 1866, 195; f. 1867, 186.

stallinisches Pulver gefällt. In seinem chemischen Verhalten ist es den anderen alkalischen Kieselfluormetallen sehr ähnlich.

Natrium. Borax.

G. Tschermak (1) hat die optischen Eigenschaften des krystallisirten Borax untersucht.

Lithium. Kohlens. Lithion.

Zur Darstellung des kohlens. Lithions in gröfserem Mafsstabe digerirt M. Mierzinski (2) fein gepulverten Lepidolith (25 Pfd.) 24 Stunden mit englischer Schwefelsäure (30 Pfd.) und erhitzt die Mischung dann im Tiegel oder Calcinirofen zum Schmelzen, bis die überschüssige Schwefelsäure ausgetrieben ist. Der Rückstand wird mit heifsem Wasser ausgelaugt (wobei pulverige Kieselsäure zurückbleibt), durch Ammoniak von Thonerde, Eisenoxyd und Spuren von Mangan und durch Chlorbaryum von Schwefelsäure befreit, zur Trockne verdampft und die pulverige Salzmasse mit starkem Weingeist erschöpft. Nach dem Abdestilliren des Weingeistes wird aus der syrupdicken Lösung das Lithion durch kohlens. Ammoniak gefällt und mit Weingeist gewaschen.

Baryum. Barytsalze.

Zur Darstellung des überchlors. Baryts (und hieraus der übrigen überchlors. Salze) fand P. Groth (3) das folgende Verfahren zweckmäfsig. Man kocht fein gepulvertes (durch Schmelzen von chlors. Kali erhaltenes) überchlors. Kali etwa 15 Minuten mit Kieselflufssäure, filtrirt, wascht den Niederschlag sorgfältig mit Wasser aus, neutralisirt die Flüssigkeit mit kohlens. Baryt, verdampft die Lösung, welche noch kleine Mengen von Kieselfluorkalium, Kieselfluorbaryum, Kieselsäure und Chlorbaryum (von einer geringen Zersetzung der Ueberchlorsäure in der Siedehitze stammend) enthält, zur Trockne und zieht den überchlors. Baryt mit Alkohol aus. Spurweise in den Auszug übergehendes Chlorbaryum kann durch vorsichtigen Zusatz von überchlors. Silber entfernt werden.

(1) Wien. acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 641. — (2) Aus Zeitschrift des allgemeinen österr. Apothekervereins 1868, Nro. 3 in N. Repert. Pharm. XVII, 379. — (3) Pogg. Ann. CXXXIII, 226.

Reinen kohlens. Kalk (für volumetrische Bestimmungen) bereitet Gräger (1) durch Digestion von Kalkhydrat mit Wasser und einer zur vollständigen Auflösung unzureichenden Menge von salpeters. Ammoniak, und Fällen der erhaltenen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure unter Zusatz von Ammoniak. Die Mutterlauge des krystallinischen Niederschlags dient nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure wieder zu derselben Anwendung.

Calcium. Kohlens. Kalk.

L. Dusart und E. Pelouze (2) haben die von Warington (3) gemachte Beobachtung, dafs die Lösung des Tricalciumphosphats in kohlensäurehaltigem Wasser durch Verdunsten einen krystallinischen Niederschlag von Dicalciumphosphat liefert, bestätigt. Nach Denselben ist dieser Niederschlag jedoch mit kohlens. Kalk gemengt. Reiner erhält man die Verbindung, indem man eine (10 pC. Salz enthaltende) Lösung von saurem phosphors. Kalk vorsichtig mit gefälltem kohlens. Kalk sättigt und den Niederschlag, der fast alle Phosphorsäure enthält, zuerst mit einer Lösung des sauren Salzes und dann mit Wasser abwascht. Das körnige Salz hat die Formel $PCa_2HO_8 + 5 HO$ (4). 1000 Th. Wasser lösen von demselben 0,28 Th.; 1000 Th. mit Kohlensäure gesättigten Wassers 0,66 Th.

Phosphors. Kalk.

A. Forster (5) hat Seine Erfahrungen über die Darstellung derjenigen künstlichen Leuchtsteine mitgetheilt, welche Schwefelbaryum, -strontium oder -calcium als wesentlichen Bestandtheil enthalten. Die Darstellung derselben gelingt nach Ihm am besten, wenn man kleine (nicht über 5 Grm. betragende) Mengen der erforderlichen Mischung im Platintiegel (der davon nicht erheblich angegriffen wird) glüht, und zwar zuerst etwa 15 Minuten über einer gewöhnlichen Gaslampe, und hierauf unmittelbar, ohne den Tiegel

Leuchtsteine.

(1) N. Jahrb. Pharm. XXIX, 158; Zeitschr. anal. Chem. VII, 467. — (2) Compt. rend. LXVI, 1327; Instit. 1868, 234; Zeitschr. Chem. 1868, 543. — (3) Jahresber. f. 1866, 167. — (4) Vgl. auch Jahresber. f. 1865, 908; f. 1866, 168. — (5) Pogg. Ann. CXXXIII, 94, 228.

Leuchtsteine. abkühlen zu lassen, 5 Minuten über einem Gebläsefeuer. Porcellantiegel eignen sich wegen der Schwierigkeit, die erforderliche hohe Temperatur in denselben hervorzubringen, weniger. Die geglühten Massen sind noch warm in trockene Glasröhren einzuschmelzen und etwa 10 Secunden dem directen Sonnenlicht auszusetzen. Auch das Magnesiumlicht, die Flamme einer Mischung von Schwefelkohlenstoffdampf und Stickoxyd, sowie das electrische Kohlenlicht erregen kräftige Fluorescenz, das Drummond'sche Kalklicht hat dagegen nur geringe Wirkung. Die Präparate sind im Dunkeln aufzubewahren. Sie erlöschen nach kurzer Zeit und verlieren nach längerer (1 bis 2 Jahren) auch die Fähigkeit, durch Erhitzen leuchtend zu werden, erhalten aber durch wiederholte Insolation mit der Lichtentwickelung auch diese Eigenschaft wieder. Forster erhielt die Leuchtsteine 1) durch Glühen der unterschwefligs. Salze ($4[RO, S_2O_2] = RS + 4S + 3[RO, SO_3]$); 2) durch Glühen der schwefligs. Salze ($4[RO, SO_2] = RS + 3[RO, SO_3]$); 3) durch Reduction der schwefels. Salze mittelst Wasserstoff oder Kohle; 4) durch Glühen des Oxydes oder auch des kohlens. oder oxals. Salzes mit Schwefel. Die Beschaffenheit der angewendeten Präparate ist auf die der Producte von grofsem Einflufs; Forster giebt hierüber das Folgende an. *Strontian-Leuchtsteine.* 1) Unterschwefligs. Strontian, durch Fällung von Chlorstrontium mit unterschwefligs. Natron unter Zusatz von Alkohol dargestellt, giebt ein geschmolzenes Präparat, aus salpeters. Strontian bereitet, eine gefrittete Masse, welche beide mit schönem gelbgrünem Lichte fluoresciren. Gegenwart von unterschwefligs. Natron schadet nicht. 2) Schwefligs. Strontian, dargestellt durch Fällung von 31,7 Grm. Chlorstrontium mit 60,8 Grm. krystallisirtem schwefligs. Natron in 500 CC. Flüssigkeit oder mit saurem schwefligs. Natron unter Zusatz von Alkohol, und rasches Trocknen des feinen Niederschlages liefert eine gefrittete Masse mit hellgelbem, ins Bläuliche oder Grünliche spielendem Licht. 3) Schwefels.

Leuchtsteine.

Strontian (aus einer Lösung von 50 Grm. Chlorstrontium in 750 CC. Wasser durch 15,5 Grm. engl. Schwefelsäure in 250 CC. Wasser gefällt) giebt mit reinem Wasserstoff reducirt ein gefrittetes Product von schöner hellgelber, grünlichgelber, grüner, blauer, violetter oder auch rosenfarbener Fluorescenz, mit Holzkohle geglüht aber nur eine Masse mit schwach gelblichgrünem Lichtschein. Worauf im ersteren Falle das Auftreten verschiedener Farben, von welchen mehrere zuweilen gleichzeitig sichtbar sind, beruht, liefs sich nicht ermitteln. Gepulverter Cölestin ist wegen seiner grofsen Dichte, der aus salpeters. Strontian mittelst Schwefelsäure und Alkohol gefällte Niederschlag wegen seiner Lockerheit zu demselben Zweck nicht brauchbar. 4) Kohlens. Strontian und Schwefel. Gepulverter Strontianit und das gefällte reine kohlens. Salz eignen sich nicht zur Darstellung des Leuchtsteins. Eine Masse von schöner smaragdgrüner bis blauer Fluorescenz wird erhalten, wenn man eine Mischung von 1 Th. käuflichem kohlens. Strontian mit 0,75 Th. gefälltem (oder gepulvertem Stangen-) Schwefel zuerst 5 Minuten gelinde erhitzt, dann 25 Minuten über der einfachen Gaslampe und zuletzt 5 Minuten über dem Gebläse glüht. Mit sehr unreinem kohlens. Strontian erhielt Forster das schönste Präparat (worin die Verunreinigungen bestanden, ist nicht angegeben). Strontianhydrat mit 0,8 Th. Schwefel und oxals. Strontian mit dem gleichen Gewicht Schwefel geben ähnliche Producte wie das kohlens. Salz. *Barytleuchtsteine.* 1) Aus unterschwefligs. Baryt. Man versetzt eine Lösung von 24,4 Grm. krystallisirtem Chlorbaryum in 200 CC. Wasser mit 24,8 Grm. unterschwefligs. Natron in 100 CC. Wasser und fällt, nachdem der gröfsere Theil des unterschwefligs. Baryts auskrystallisirt ist, die Lösung mit Alkohol. Das Salz, besonders das mit Alkohol gefällte, erfordert längeres Glühen als der unterschwefligs. Strontian und giebt nur ein schwach gelb oder grünlich leuchtendes Präparat. 2) Schwefligs. Baryt (aus Chlorbaryum durch schwefligs. Natron gefällt, gewaschen und rasch getrocknet)

Leuchtsteine. giebt bei mäfsigem Glühen ohne Anwendung des Gebläsefeuers einen Phosphor mit hellgelber Fluorescenz. 3) Schwefels. Baryt. Aus dem gefällten reinen Salz wird durch längeres Glühen mit $^1/_5$ Holzkohle (30 Minuten über der einfachen Gaslampe, 10 Minuten über dem Gebläse) ein intensiv orangegelb leuchtender Phosphor erhalten, ein nur schwach leuchtendes Product dagegen bei der Reduction durch Wasserstoff; gefällter grobkörniger, gelblich gefärbter schwefels. Baryt gab mit Wasserstoff ein stärker leuchtendes Präparat (worauf diefs beruhte, wurde nicht ermittelt). 4) Aetzbaryt und kohlens. Baryt gaben mit Schwefel geglüht nur schwach gelblich leuchtende Massen. *Kalkleuchtsteine.* Kalksalze eignen sich am wenigsten zur Darstellung von Leuchtsteinen. Unterschwefligs. Kalk giebt durch Glühen eine geschmolzene, mit schwachem orangerothem Licht leuchtende Masse; ein Gehalt an Magnesia verringert die Lichtentwickelung. Auch schwefligs. Kalk giebt nach dem Glühen für sich, gefällter schwefelsaurer Kalk durch Glühen im Wasserstoffstrom oder mit Kohle, Aetzkalk und kohlens. Kalk durch Glühen mit Schwefel nur Leuchtsteine mit sehr schwachem, theils dunkel- bis grünlich-blauem, theils gelblichem Licht. Stückchen von Marienglas, die in Kohlenpulver eingebettet heftig geglüht werden, zeigen nur ein schwaches bläuliches Leuchten. Bringt man dieselben noch heifs in eine davon nur zum vierten Theil erfüllte Glasröhre, schmilzt diese zu, erhitzt alsdann, nachdem das Präparat belichtet worden, den leeren Theil der Röhre und läfst nun die Stücke in den erhitzten Theil fallen, so strahlen dieselben während einiger Zeit ein intensives dunkelblaues Licht aus. Wenn dasselbe verschwunden ist, so läfst es sich durch Erhitzen erst wieder hervorrufen, nachdem die Substanz dem Licht abermals ausgesetzt worden ist.

Cerium. Atomgewicht. Das Atomgewicht des Ceriums ist aufs Neue von C. Wolf (1), und zwar wie von früheren Beobachtern,

(1) Wolf's Resultate sind nach Dessen Tod aus Seinen Aufzeichnungen durch F. A. Genth zusammengestellt und veröffentlicht, Sill.

Cerium. Atomgewicht.

aus der Zusammensetzung des schwefels. Salzes bestimmt worden. Zur Darstellung des letzteren wurde feingepulverter, mit concentrirter Schwefelsäure zum Teig angerührter Cerit bis zum Dunkelrothglühen erhitzt, die aschgraue Masse feingepulvert in eiskaltes, mit Eisstücken versetztes Wasser eingetragen, mit demselben ausgelaugt, die Lösung verdünnt, durch Schwefelwasserstoff gefällt, nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs durch Chlorgas oxydirt und die stark mit Salzsäure angesäuerte Flüssigkeit dann in der Siedehitze mit Oxalsäure gefällt. Die mit kochendem Wasser ausgewaschenen oxals. Salze wurden durch Glühen zersetzt, das zimmtbraune Oxyd in Salpetersäure gelöst und die verdampfte Lösung noch warm in eine kochende Mischung von Salpetersäure (2 CC.) und Wasser (1 Liter) eingegossen. Der gelbe Niederschlag wurde von der amethystfarbenen Lösung getrennt und durch Decantiren zuerst mit verdünnter Schwefelsäure (1 CC. Säure im Liter enthaltend) und hierauf mit kochendem Wasser ausgewaschen. Aus diesem basischen Salz wurde das schwefels. Oxydulsalz in bekannter Weise dargestellt, durch fünfmaliges Umkrystallisiren gereinigt und durch fractionirte Krystallisation in fünf Antheile geschieden. Die Analyse dreier derselben, deren Wassergehalt der Formel $3[CeO, SO_3] + 5HO$ entsprach, ergab für das wasserfreie Salz 57,494 bis 57,574 pC. CeO und 42,506 bis 42,426 pC. SO_3, entsprechend dem Atomgewicht Ce = 46,187 (Minimum 46,104; Maximum 46,281). Da aber diese Krystalle die Spectrallinie D des Didyms selbst nach 20maligem Umkrystallisiren noch deutlich zeigten, so versuchte Wolf die Reindarstellung noch in folgender Weise. Das rohe basische Salz wurde in der Wärme in wenig Salpetersäure gelöst, die tiefrothe Lösung in kochendes Wasser gegossen und

Am. J. [2] XLV, 53; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 671; N. Arch. phys. nat. XXXIV, 357; Bull. soc. chim. [2] XII, 180.

Cerium. Atomgewicht. mit dem abgeschiedenen Niederschlag dasselbe Verfahren mehrere Male wiederholt. Mit jeder Fällung wurde das basische Salz heller und der Oxydulgehalt des daraus dargestellten schwefels. Oxydulsalzes geringer. Die folgende Zusammensetzung wurde für diese entwässerten schwefels. Salze gefunden : a) nach zweimaliger Fällung, noch Spuren von Didym enthaltend; b) nach dreimaliger und c) nach viermaliger Fällung, beide vollkommen didymfrei :

	a	b	c
CeO	57,338	57,310	57,294
SO_3	42,662	42,690	42,706
Entsprechend dem Atomgewicht des Cers	45,760	45,699	45,664.

Das bei der vierten Fällung erhaltene basische Salz war rein weiſs und ergab nach der Verwandlung in oxals. Salz ein weiſses Oxyduloxyd.

Die bis jetzt vorliegenden Bestimmungen hatten für das Atomgewicht des Ceriums die folgenden Werthe ergeben:

Beringer	46,138	Bunsen	46,058
Hermann	46,000	Rammelsberg	46,072.
Marignac	46,000		

Wolf vermuthet, daſs die erheblich niedrigere von Ihm gefundene Zahl auf der Elimination eines fremden, nicht dem Didym angehörenden Oxyds beruht. Er betrachtet daher den Werth 45,664 als das Atomgewicht des reinsten bis jetzt (in Verbindung) dargestellten Ceriums.

Lanthan. Atomgewicht. H. Zschiesche (1) hat das Atomgewicht des Lanthans (2), ebenfalls durch die Analyse des schwefels. Lanthanoxyds, bestimmt. Das aus schwedischem Cerit dargestellte und nach einem noch nicht beschriebenen Verfahren gereinigte Salz, dessen kalt gesättigte Lösung selbst

(1) J. pr. Chem. CIV, 174; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 666; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 110; Bull. soc. chim. [2] X, 356; N. Arch. phys. nat. XXXII, 317. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 265; f. 1853, 341; f. 1858, 135; f. 1861, 192.

in 17 Centim. langer Schicht keine Absorptionslinie zeigte, war in zarten weifsen Nadeln krystallisirt, verlor sein Krystallwasser bei 230° und ertrug gelinde Glühhitze ohne Zersetzung. Zur Bestimmung der Schwefelsäure ging Zschiesche von der Beobachtung aus, dafs dieselbe bei längerem (mindestens halbstündigem) Erhitzen des Salzes zum Weifsglühen vollständig ausgetrieben wird (1). Sechs Analysen ergaben die folgende procentische Zusammensetzung :

Lanthan. Atomgewicht.

	LaO	SO_3	HO
Minimum	43,909	33,050	22,56
Maximum	44,310	33,470	22,73
Mittel	44,125	33,253	22,588.

Hieraus leitet sich (H=1 gesetzt) für das Lanthanoxyd, LaO, das Atomgewicht 53,09, für das Lanthan das Atomgewicht La = 45,09 ab. — Das nach dem Glühen zurückbleibende Oxyd war von Lachsfarbe, löste sich leicht und unter heftiger Erwärmung in Salpetersäure und gab in der verdünnten salpeters. Lösung mit Oxalsäure eine pulverige Fällung. An der Luft ging es durch Aufnahme von Kohlensäure in weifses kohlens. Lanthanoxyd über.

Beryllium. Beryllerde und Salze derselben.

G. Klatzo (2) hat die folgenden Salze und Doppelsalze der Beryllerde beschrieben. *Neutrale kohlens. Beryllerde*, $BeGO_3 + 4 H_2O$, wird durch anhaltendes Einleiten von Kohlensäure in das in Wasser suspendirte basisch kohlens. Salz und Verdampfen der filtrirten Lösung in einer Kohlensäureatmosphäre über Schwefelsäure in leicht veränderlichen Kryställchen von nicht bestimmbarer Form erhalten. Es löst sich in etwa 278 Th. Wasser. *Kohlens.*

(1) Nach G. Werther's Beobachtung, die Zschiesche mittheilt, wird auch das schwefels. Erbinoxyd und etwas schwieriger das schwefels. Didymoxyd in der Weifsglühhitze vollständig zersetzt. — (2) In S. Magister-Dissertation : Ueber die Constitution der Beryllerde. Dorpat 1868. Im Ausz. J. pr. Chem. CVI, 227; Zeitschr. Chem. 1869, 129; Bull. soc. chim. [2] XII, 131; N. Arch. phys. nat. XXXIV, 354.

Beryllerde und Salze derselben.

Beryllerde-Natron, $\left.\begin{matrix}Be_{1/5}\\(Na_2)_{3/5}\end{matrix}\right\}CO_3 + 10\,H_2O$ (1), bildet sich bei der Digestion der frisch gefällten kohlens. Beryllerde mit einer concentrirten Lösung von kohlens. Natron und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in grofsen rhombischen Tafeln. Schwefels. Doppelsalze von Beryllerde mit Sesquioxyden (Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Manganoxyd) scheinen sich nicht erhalten zu lassen. Aus der neutralen Lösung der Mischungen krystallisirten zuerst büschelförmig vereinigte Prismen von basisch schwefels. Beryllerde, später gut ausgebildete Quadratoctaëder des neutralen Salzes mit vier Mol. Wasser (2), aus stark sauren Lösungen monoklinometrische Prismen eines an Wasser reicheren Salzes, $BeSO_4, H_2O + 6\,H_2O$, welches $^6/_7$ seines Wassergehaltes bei 150°, das letzte Mol. aber ebenfalls erst in höherer Temperatur abgiebt; die Krystalle trüben sich von der Mutterlauge getrennt in kurzer Zeit. *Schwefels. Beryllerde-Kali*, $BeSO_4, K_2SO_4 + 6\,H_2O$, schiefst aus einer Lösung der beiden Salze nur bei dem Verdunsten in sehr niedriger, — 3° nicht übersteigender Temperatur in Krystallen von Wetzsteinform an; bei höheren Temperaturen werden Gemenge erhalten (3). — Mit den Sulfaten der Magnesiareihe krystallisirt die schwefels. Beryllerde in allen Verhältnissen, und zwar in Formen, die durch den vorwiegenden basischen Bestandtheil bestimmt werden. Klatzo erhielt durch Auflösen gleicher Molecule der einzelnen Salze in reinem oder angesäuertem Wasser und Verdunsten die folgenden gemischten Sulfate.

Schwefels. Beryllerde - Magnesia :

a) $\left.\begin{matrix}Be_{\ 0,2}\\Mg_{\ 0,8}\end{matrix}\right\}SO_4 + 7\,H_2O$, in den rhombischen Krystallen der schwefels. Magnesia.

(1) Nach der Analyse eines Anschusses, welche ergab BeO 1,08 pC.; Na_2O 20 pC.; CO_2 16,57 pC.; H_2O 62,35 pC. — (2) L. Gmelin's Handb. d. Chemie, vierte Aufl., II, 284; ferner Jahresber. f. 1854, 338; f. 1855, 359. — (3) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., II, 278.

Beryllerde und Salze derselben.

b) $\left.\begin{matrix}Be_{0,825}\\ Mg_{0,175}\end{matrix}\right\}SO_4 + 4H_2O$, in der quadratischen Form der schwefels. Beryllerde.

Schwefels. Beryllerde-Eisenoxydul :

a) $\left.\begin{matrix}Be_{0,66}\\ Fe_{0,44}\end{matrix}\right\}SO_4 + 7H_2O$, in hellblauen monoklinometrischen Krystallen.

b) $\left.\begin{matrix}Be_{0,74}\\ Fe_{0,26}\end{matrix}\right\}SO_4 + 7H_2O$, in fast farblosen monoklinometrischen Krystallen.

Schwefels. Beryllerde-Manganoxydul :

a) $\left.\begin{matrix}Be_{0,25}\\ Mn_{0,75}\end{matrix}\right\}SO_4 + 5H_2O$, in rosenrothen, rasch zerfallenden triklinischen Prismen.

b) $\left.\begin{matrix}Be_{0,78}\\ Mn_{0,22}\end{matrix}\right\}SO_4 + 4H_2O$, in fast farblosen Quadratoctaëdern.

Schwefels. Beryllerde-Zinkoxyd :

$\left.\begin{matrix}Be_{0,4}\\ Zn_{0,6}\end{matrix}\right\}SO_4 + 7H_2O$, wenig beständige monoklinometrische Prismen.

Schwefels. Beryllerde-Nickeloxydul :

a) $\left.\begin{matrix}Be_{0,16}\\ Ni_{0,84}\end{matrix}\right\}SO_4 + 7H_2O$, rasch zerfallende rhombische Prismen.

b) $\left.\begin{matrix}Be_{0,14}\\ Ni_{0,86}\end{matrix}\right\}SO_4 + 6H_2O$, monoklinometrische, ebenfalls zerfallende Krystalle.

c) $\left.\begin{matrix}Be_{0,7}\\ Ni_{0,3}\end{matrix}\right\}SO_4 + 4H_2O$, quadratische Krystalle (aus neutraler Lösung erhalten).

Schwefels. Beryllerde-Kupferoxyd :

a) $\left.\begin{matrix}Be_{0,1}\\ Cu_{0,9}\end{matrix}\right\}SO_4 + 5H_2O$, triklinische Krystalle.

b) $\left.\begin{matrix}Be_{0,8}\\ Cu_{0,2}\end{matrix}\right\}SO_4 + 4H_2O$, quadratische Krystalle.

Die Darstellung des von Awdejew (1) und von Gibbs (2) beschriebenen Fluorberyllium-Fluorkaliums gelang Klatzo nicht. Verdampft man eine, überschüssige Säure enthaltende Lösung von Beryllerde und kohlens. Kali in Flufssäure bei einer 65° nicht übersteigenden Temperatur, so bleibt eine weifse krystallinische, aus zwei verschiedenen Salzen bestehende Masse zurück, welche zum Verjagen des überschüssigen Fluorwasserstoffs auf 100° erhitzt, zu einem Pulver zerfällt, das sich in Wasser klar löst und dessen Lösung bei niedriger Temperatur über Schwe-

(1) L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., II, 288. — (2) Jahresber. f. 1864, 684.

Beryllerde und Salze derselben.

felsäure verdunstet, zuerst quadratische Krystalle, später rhombische, tafelförmig ausgebildete Prismen ($\infty P . 0P . \infty \breve{P} \infty$; $\infty P : \infty P = 122^{0} 20'$) liefert. Diese letzteren werden durch Wasser zerlegt und scheinen ein basisches Salz zu sein; die quadratischen sind von schwankender Zusammensetzung (die zuerst ausgeschiedenen sind reicher an Kali, die zuletzt gebildeten reicher an Beryllerde) und daher wohl nur ein mechanisches Gemenge. Aehnliche Erscheinungen wurden auch mit der Lösung des Fluornatriums und Fluorberylliums beobachtet. — Klatzo hat diese Untersuchung in der Absicht unternommen, weitere Anhaltspunkte für die endgültige Feststellung der Constitution der Beryllerde (1) zu gewinnen. Er schliefst sich auf Grund der vorstehenden Thatsachen der Ansicht an, dafs sie als Monoxyd zu betrachten und der Magnesiagruppe einzureihen ist. — Das schwefels. Salz mit 4 Mol. Wasser ergab im Mittel von zwei Analysen 45,02 pC. Schwefelsäure und 14,20 pC. Beryllerde; das Salz mit 7 Mol. Wasser im Mittel von drei Analysen 33,17 pC. Schwefelsäure und 10,47 pC. Beryllerde, woraus sich für die Beryllerde BeO das Atomgewicht 25,227 ableitet, in genauer Uebereinstimmung mit den von Awdejew (BeO = 12,647) und von Weeren (BeO = 12,61) gefundenen Zahlen (2). — Klatzo hat in Seiner Abhandlung auch eine Zusammenstellung aller früheren Untersuchungen über Beryllerde gegeben.

Silicium. Constitution der Siliciumverbindungen.

A. Geuther (3) findet in den Resultaten, welche Friedel, Crafts und Ladenburg bei Ihren Untersuchungen über Siliciumverbindungen (4) erhielten, kein Argument zur Entscheidung der Frage, ob dem Silicium

(1) Vgl. hierüber Jahresber. f. 1854, 336; f. 1855, 360; f. 1858, 115; f. 1859, 140. — (2) Jahresber. f. 1854, 338. — (3) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. IV, 313; Chem. Centr. 1868, 625. — (4) Jahresber. f. 1863, 479; f. 1865, 464, 466; f. 1866, 488; f. 1867, 200, 558, ferner S. 209 ff. dieses Berichtes.

das Atomgewicht 14 (oder ein Multiplum), oder das Atomgewicht 21 beizulegen ist und eben so wenig scheint Ihm durch dieselben bewiesen, daſs in den Siliciumverbindungen Kohlenstoff und Silicium sich gegenseitig vertreten können. Er zeigt, wie mit Ausnahme das Silicons alle die für diese Frage in Betracht kommenden Siliciumverbindungen mit gleicher Einfachheit der Formeln von einem Siliciumwasserstoff n . $\overset{''}{Si}H_2$ (Si = 14), oder n $\overset{'''}{Si}H_3$ (Si = 21) abgeleitet werden können (wenn von der Dampfdichte als Mittel zur Bestimmung der Moleculargröſse abgesehen wird). Man hat beispielsweise :

Constitution der Siliciumverbindungen.

	$\overset{''}{Si}$ = 14	$\overset{'''}{Si}$ = 21
Siliciumwasserstoff	Si_4H_8	Si_4H_{12}
„ chlorür	Si_4Cl_8	Si_4Cl_{12}
„ oxychlorür	$Si_4O_2Cl_6$	$Si_4O_3Cl_9$
„ chloroform	$Si_4H_2Cl_6$	$Si_4H_3Cl_9$
Trichlorhydrin des Kieselsäureäthers	$Si_4(\Theta_2H_5O_2)_2Cl_6$.	$Si_4(\Theta_2H_5O_2)_3Cl_9$
Essigs. Siliconony1 (1)	$Si_4\begin{cases}(\Theta_2H_5)_6\\(\Theta_2H_3O_4)_2\end{cases}$	$Si_4\begin{cases}(\Theta_2H_5)_9\\(\Theta_2H_3O_4)_3\end{cases}$

Geuther hält das Atomgewicht Si = 21 immer noch für das wahrscheinlichere. Das Normalkieselsäurehydrat würde dann Si_4O_{12}, 12 HO und die Kieselsäure zwölfbasisch sein. Das Silicon mit der Formel $Si_4H_2O_4$ leitet Er von einem Siliciumwasserstoff $\overset{'''}{Si}_4H_6$ ab (2). Bezüglich der weiteren Ausführung Seiner Ansichten verweisen wir auf die Abhandlung.

G. C. Wittstein (3) hat die Beobachtung gemacht,

Kieselsäure.

(1) Jahresber. f. 1865, 467. — (2) Welcher bei der Einwirkung von Salzsäure auf Siliciummagnesium gebildet wird, Jahresber. f. 1865, 189, 191. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VII, 433; Zeitschr. Chem. 1869, 307. — In Bezug auf Kieselsäure ist hier noch eine Beobachtung von W. Chandler Roberts anzuführen, welcher fand (Chem. Soc. J. [2] VI, 274; Chem. News XVII, 175, 195), daſs bei dem Verdampfen einer Lösung von colloïdaler Kieselsäure an der Luft der gallertige Rückstand sich mit Dendriten, ähnlich denen des Moos-Achats, bedeckte, welche

Kieselsäure. dafs Kieselsäurehydrat im Moment der Abscheidung (bei der Auflösung von Roheisen, Stabeisen und Stahl) reichlicher von Königswasser (3 Thl. Salzsäure vom specif. Gew. 1,13 und 1 Thl. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,33) als von Salzsäure (spec. Gew. 1,13) gelöst wird. Ein constantes Verhältnifs der Löslichkeit in beiden Säuren wurde jedoch bei der Untersuchung verschiedener Eisensorten nicht wahrgenommen.

Löslichkeit von Silicaten. A. Vogel (1) macht darauf aufmerksam, dafs bei Versuchen über die Angreifbarkeit des Glases und der Silicate überhaupt durch Wasser der Zustand der Vertheilung von gröfstem Einflufs ist. Als dasselbe Natronglas I in der Form von grobem Pulver, II als feines Pulver (durch ein Sieb mit 4356 Oeffnungen auf den Quadratzoll geschlagen) und III als feinstes Pulver (durch $^1/_4$ stündiges Zerreiben von II im Achatmörser erhalten) eine Stunde mit Wasser gekocht wurde, verhielten sich die in Lösung gegangenen Mengen von I, II und III wie 1 : 4 : 28. Kaliglas zeigte, bei geringerer Löslichkeit, ein ähnliches Verhalten. — Vogel bestätigt ferner, dafs auch die Zusammensetzung des Glases von Einflufs ist. Von zwei Sorten weifsen Glases, von der Zusammensetzung :

	I	II
SiO_2	72,1 pC.	77,3 pC.
NaO	12,4	16,3
CaO	15,5	6,4

betrug der beim Kochen mit Wasser zersetzte Antheil für I 10 pC., für II 32 pC. Vogel knüpft hieran Betrachtungen über die Löslichkeit der Kieselsäure selbst und deren Uebergang aus dem Boden in den Pflanzenkörper.

nach der mikroscopischen Untersuchung fruchttragende Pilzformen zu sein schienen. Der im Vacuum erhaltene, dem Opal von Zimapan ähnliche, aber 24 pC. Wasser enthaltende Verdampfungsrückstand derselben Lösung blieb von diesen Dendriten frei. — (1) Aus Sitzungsberichten der bayrischen Academie der Wissenschaften 1867, I in N. Repert. Pharm. XVII, 12; Instit. 1868, 68.

Siliciumoxychlorid.

Siliciumoxychlorid bildet sich nach C. Friedel und A. Ladenburg (1), wenn man den Dampf des Chlorsiliciums durch eine leere oder mit Feldspathstücken gefüllte, bis nahe zum Schmelzpunkt des Feldspathes erhitzte Porcellanröhre leitet. Wiederholt man mit dem leichter flüchtigen Antheil des verdichteten Productes dieselbe Behandlung einige Male, so erhält man schliefslich eine erhebliche Menge eines über 70° flüchtigen Gemenges, das durch fractionirte Destillation in Siliciumchlorid und die zwischen 136 und 139° übergehende neue Verbindung zerlegt wird. Das Siliciumoxychlorid ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht und ebenso wie Siliciumchlorid Wasser mit Heftigkeit unter Bildung von Kieselsäure und Salzsäure zersetzt. Seine Zusammensetzung entspricht nach dem Ergebnifs der Analyse der Formel $Si_2ΘCl_6$, mit welcher auch die (= 10,05 gefundene) Dampfdichte (berechnet 9,86) und das Verhalten gegen absoluten Alkohol und Zinkäthyl übereinstimmt. Mit dem ersteren bildet das Siliciumoxychlorid Disiliciumhexäthyläther (2), der durch fractionirte Destillation aus dem Product mit dem Siedepunkt 235 bis 237° erhalten wird und sich von dem Oxychlorid durch Substitution des Chlors mittelst Oxyäthyls ableitet.

Siliciumoxychlorid	Disiliciumhexäthyläther
$Θ\begin{cases}SiCl_3\\SiCl_3\end{cases}$	$Θ\begin{cases}Si(Ɛ_2H_5Θ)_3\\Si(Ɛ_2H_5Θ)_3\end{cases}$.

Wird 1 Mol. des Oxychlorids mit 3 Mol. Zinkäthyl 16 bis 18 Stunden im verschlossenen Rohr auf etwa 180° erhitzt, so bildet sich Triäthylsiliciumoxyd (3), $Si_2(Ɛ_2H_5)_6Θ$. — Bei der angegebenen Darstellungsweise des Siliciumoxychlorids stammt der Sauerstoff vom Feldspath, wie die

(1) Compt. rend. LXVI, 539; Bull. soc. chim. [2] IX, 358; Phil. Mag. [4] XXXV, 451; Sill. Am. J. [2] XLV, 125; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 355; Zeitschr. Chem. 1868, 328; Chem. Centr. 1868, 565. — (2) Jahresber. f. 1866, 489. — (3) Jahresber. f. 1865, 466.

Siliciumoxychlorid.

Corrosion der Feldspathstücke und der Porcellanröhre, sowie das Vorhandensein erstarrter Tröpfchen alkalischer Chlormetalle beweisen, und zwar scheint derselbe durch directen Austausch von dem Chlorsilicium aufgenommen zu werden, da Gegenwart von Salzsäure die Reaction nicht befördert. — Das Siliciumoxychlorid bildet sich auch, neben Phosphoroxychlorid, beim Ueberleiten von Chlorsilicium über Phosphorsäureanhydrid in hoher Temperatur, nicht aber beim Ueberleiten über gelinde erhitztes Bleioxyd, welches unter Erglühen in kiesels. Bleioxyd und Chlorblei übergeht. — Friedel und Ladenburg heben schliefslich die Analogie der Constitution des Siliciumoxychlorids mit der des Perchlormethyläthers hervor, wie sie sich in den folgenden Formeln ausspricht:

Perchlormethyläther	Siliciumoxychlorid
$\Theta\begin{cases}\Theta Cl_3\\ \Theta Cl_3\end{cases}$	$\Theta\begin{cases}SiCl_3\\ SiCl_3\end{cases}$

und bezeichnen das Oxychlorid demnach als Perchlorsiciliummethyläther oder als Trichlorsiciliumoxyd.

Siliciumjodid, Siliciumjodoform.

C. Friedel (1) hat ferner das Siliciumjodid und das Siliciumjodoform dargestellt. Das erstere bildet sich, wenn Joddampf in einem Strom von trockener Kohlensäure durch eine lange, zum gröfseren Theil mit Silicium gefüllte und zum Rothglühen erhitzte Porcellanröhre geleitet wird, in deren kälterem Theil das Jodid als weifse krystallinische Masse sublimirt. Bei Ueberschufs von Jod mischt sich dem Product freies Jod bei, das sich durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff (welcher das Siliciumjodid leicht aufnimmt) und Schütteln der Lösung mit metallischem Quecksilber beseitigen läfst. Das *Siliciumjodid*, SiJ_4, krystallisirt bei der Sublimation oder durch Abkühlen oder Verdunsten seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff in durchsichtigen farblosen

(1) Compt. rend. LXVII, 98; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 96; J. pr. Chem. CVII, 245; Zeitschr. Chem. 1868, 584; Sill. Am. J. [2] XLVI, 398; Chem. News XVIII, 75.

Siliciumjodid, Siliciumjodoform.

regulären Octaëdern, die keine Einwirkung auf polarisirtes Licht zeigen; kleinere Mengen krystallisiren in dendritischen Formen. Es schmilzt bei 120°,5 mit gelblicher Farbe und erstarrt zu einer seideglänzenden, durch etwas ausgeschiedenes Jod gewöhnlich rothgefärbten Masse; es siedet gegen 290° und destillirt unverändert im Kohlensäurestrom. Die (bei 360° bestimmte) Dichte des Dampfes wurde = 19,12 gefunden (die berechnete Dichte beträgt 18,56). Der erhitzte Dampf verbrennt bei Luftzutritt mit rother Flamme und unter reichlicher Entwickelung von Jod. Mit Wasser setzt sich das Siliciumjodid zu Kieselsäure und Jodwasserstoff um; mit absolutem Alkohol zu Kieselsäure, Jodäthyl und Jodwasserstoff, nach der Gleichung:

$$SiJ_4 + 2\,C_2H_6O = SiO_2 + 2\,C_2H_5J + 2\,HJ.$$

Siliciumjodoform, $SiHJ_3$, bildet sich in äufserst geringer Menge bei der von Wöhler und Buff (1) beschriebenen Einwirkung des Jodwasserstoffs auf Silicium, etwas reichlicher, wenn man mit Wasserstoff gemischten Jodwasserstoff anwendet. Es verdichtet sich neben dem festen Jodid in Tröpfchen und kann durch Destillation, wiewohl nicht ohne Schwierigkeit, von diesem getrennt werden. Es bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom specif. Gew. 3,362 bei 0° und 3,314 bei 20°; es siedet gegen 220°. Durch Wasser wird es in analoger Weise wie das Siliciumchloroform (2) zersetzt. — Der von Wöhler und Buff beschriebene Siliciumjodür-Jodwasserstoff ($Si_2J_3 + 2\,HJ$; $Si = 21$) ist nach Friedel ein Gemenge von Siliciumjodid mit sehr wenig (nicht 8 pC. der Mischung betragendem) Siliciumjodoform und freiem Jod. Die rothe Lösung dieser Substanz in Schwefelkohlenstoff wird durch Schütteln mit metallischem Quecksilber entfärbt und hinterläfst nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs

(1) Jahresber. f. 1857, 169. — (2) Jahresber. f. 1867, 200.

eine gelbliche Flüssigkeit, die zu einer krystallinischen Masse erstarrt und bei 285° destillirt. Sie löst sich in Kalilauge unter Entwickelung von Wasserstoff auf, dessen Menge (0,036 pC.) aber unerheblich und weit geringer ist als die Formel $Si_2J_3 + 2 HJ$ verlangt (0,60 pC.); der Siliciumgehalt stimmt mit dem des Jodsiliciums überein.

Tantal. Tantal-Aluminiumlegirung.

Marignac (1) hat im Anschlufs an Seine Versuche über die Reduction des Niobs (S. 213) auch das Tantalfluorkalium einer ähnlichen Behandlung unterworfen. Schmilzt man dasselbe mit Aluminium in der S. 215 angegebenen Weise zusammen, so wird ein Regulus erhalten, der nach der Behandlung mit Salzsäure eine Legirung von Tantal und Aluminium als krystallinisches Pulver zurückläfst. Sie ist der Nioblegirung ähnlich, hat das specif. Gew. 7,02, wird von kochender concentrirter Salzsäure nur wenig, von Salpetersäure, Königswasser und verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen, durch Flufssäure aber schon in der Kälte, durch concentrirte Schwefelsäure in der Siedehitze und auch durch schmelzendes saures schwefels. Kali gelöst. Ihre Zusammensetzung (Ta 70,5 pC.; Al 27,3 pC.) entspricht der Formel $TaAl_3$.

Kaliumtantalfluorid.

Hermann (2) findet, dafs das Kaliumtantalfluorid, wahrscheinlich nach der Darstellungsweise, eine schwankende Zusammensetzung hat. Die von Marignac und Berzelius untersuchte Verbindung entspricht nach Hermann der Formel $3 KFl, 4 TaFl_2$ (Ta = 68,8), während sich aus Seinen eigenen, mit denen von Rose übereinstimmenden Analysen die Formel $4 KFl, 5 TaFl_2 + 3 HO$ berechnet.

Niobium (Ilmenium). Niobhydrür.

H. Rose (3) hatte durch Reduction von Fluordoppelsalzen des Niobs mittelst Natrium einen Körper erhalten, welchen Er als metallisches Niob betrachtete und der bei der Verwandlung in Niobsäure (Unterniobsäure von Rose)

(1) In der S. 213 angeführten Abhandlung. — (2) J. pr. Chem. CIII, 421. — (3) Jahresber. f. 1858, 151.

Niobhydrür.

20,6 bis 22,16 pC. Sauerstoff aufnahm. Nach der Constitution, welche Marignac (1) den Niobverbindungen beilegt, müſste die Gewichtszunahme bei der Oxydation des Metalls 42,5 pC. betragen. Da nun die von Rose zur Reduction benutzte Verbindung sauerstoffhaltig (Nioboxyfluorkalium) war und der von Ihm erhaltene reducirte Körper daher wahrscheinlich nicht aus Metall, sondern aus Nioboxydul bestand (welches zur Oxydation 21,82 pC. Sauerstoff erfordert), so hat Marignac (2), um für Seine Ansicht einen directen Beweis zu erhalten, diesen Gegenstand wieder aufgenommen und die Reduction des Kaliumniobfluorids mittelst Natrium, Magnesium und Aluminium versucht. Eine zusammengeschmolzene Mischung gleicher Theile von Kaliumniobfluorid (dargestellt durch Auflösen des Kaliumnioboxyfluorids in Fluſssäure und Verdampfen zur Trockne) und saurem Fluorkalium wurde gepulvert mit $^1/_4$ ihres Gewichts Natrium in Stückchen in einen eisernen Tiegel gebracht, mit einer Schicht Chlornatrium bedeckt, zum Glühen erhitzt und nach der erfolgten schwachen Verpuffung bis zum Verschwinden der Natriumflamme darin unterhalten. (Irdene oder Kohlentiegel sind zur Reduction weniger geeignet, da die ersteren eine harte kieselige Schlacke geben, von den letzteren aber sich Partikeln loslösen, die sich von dem Schmelzproduct nicht mehr trennen lassen. Ohne den Zusatz von saurem Fluorkalium findet Projection der schmelzenden Masse statt.) Man zerkleinert die erkaltete Schmelze, in welcher das Reductionsproduct als feines schwarzes Pulver vertheilt ist, laugt sie mit kaltem oder besser heiſsem Wasser aus (in letzterem Falle erfolgt schwache Entwickelung von Wasserstoff) und

(1) Jahresber. f. 1865, 198. — (2) Compt. rend. LXVI, 180; Instit. 1868, 42; ausführlicher N. Arch. phys. nat. XXXI, 89; Bull. soc. chim. [2] IX, 465; im Auszug Sill. Am. J. [2] XLV, 393; J. pr. Chem. CIV, 426; Zeitschr. Chem. 1868, 177. Vgl. auch Bemerkungen von H. Sainte-Claire Deville über denselben Gegenstand Compt. rend. LXVI, 183; Zeitschr. Chem. 1868, 178.

Elementen abweichen. Die Werthigkeit betrachtet Marignac bei einer natürlichen Classification der Elemente überhaupt nur dann als entscheidend, wenn mit derselben die Analogie der physikalischen und chemischen Eigenschaften verbunden ist.

Säuren des Niobiums und Ilmeniums.

R. Hermann (1), welcher in Bezug auf die metallischen Säuren der Tantalite und Columbite Seine Ansicht (2) aufrecht erhält und Marignac's Niobsäure als ein Gemenge von niobiger mit viel ilmeniger Säure betrachtet, machte abermals einige Angaben über die Darstellung der ilmenigen und der niobigen Säure aus Columbiten, über die Reactionen dieser Säuren, über das Atomgewicht des Niobiums (aus den Bestimmungen von Marignac und Rose nach Hermann's Ansicht berechnet) und über die specif. Gewichte der Säuren des Ilmeniums. Hermann nimmt jetzt die folgenden sauren Oxydationsstufen der Columbitmetalle an :

	Ilmenige Säure	Ilmenige Ilmensäure	Ilmensäure
	Il_2O_3	IlO_2	IlO_3
Spec. Gew.	4,35	3,95	3,91.
	Niobige Säure	Niobige Niobsäure	Niobsäure
	Nb_2O_3	NbO_2	NbO_3
	Tantalige Säure	Tantalsäure	
	Ta_2O_3	TaO_2.	

Zur Unterscheidung der Säuren des Niobiums und Ilmeniums empfiehlt Derselbe die genaue Einhaltung des folgenden Verfahrens. Man schmilzt 4 Gran der zu untersuchenden Säure mit etwas Kalihydrat, löst das Salz in Wasser und fällt das Hydrat durch Uebersättigen mit Salzsäure und hierauf mit Ammoniak. Den abfiltrirten noch nassen Niederschlag mischt man mit 240 Gran Salzsäure von 1,19 spec. Gew., setzt 10 Gran Zinnfolie zu, erhitzt zum Sieden bis der gröfste Theil des Zinns gelöst ist,

(1) J. pr. Chem. CIII, 131, 135, 144. — (2) Jahresber. f. 1865, 209; f. 1866, 206.

verdünnt mit 1 Unze Wasser und filtrirt. Mit reiner niobiger Säure erhält man so eine dunkelblaue Lösung, die an der Luft hellblau und zuletzt farblos wird. Die reinen Säuren des Ilmeniums geben bei gleicher Behandlung rein braune Lösungen, welche sich an der Luft zwar aufhellen, aber erst nach längerer Zeit entfärben. Bei Gemengen von niobiger und ilmeniger Säure nimmt die blaue Lösung an der Luft zuerst eine grüne und zuletzt eine braune Färbung an. Weitere unterscheidende Charaktere sind, für niobige Säure : das specifische Gewicht = 4,857 und die rein blaue Färbung, welche die gesättigte Phosphorsalzperle bei gutem Blasen in der inneren Löthrohrflamme annimmt; für ilmenige Säure : das specif. Gewicht = 4,35 und die braune Färbung der gesättigten Phosphorsalzperle in der inneren Flamme. Gemenge von viel niobiger mit wenig ilmeniger Säure geben in der inneren Flamme eine Perle, welche heifs blau, nach dem Erkalten aber braun erscheint; Gemenge von viel ilmeniger mit wenig niobiger Säure verhalten sich wie die reine ilmenige.

Säuren des Niobiums und Ilmeniums.

Bezüglich der Reindarstellung der niobigen und ilmenigen Säure giebt Hermann das Folgende an. Es enthalten die Columbite von Bodenmais (I), Haddam (II), Grönland (III) in 100 Th. :

	I.	II.	III
Niobige Säure	85,49	41,17	88,27
Ilmenige Säure	16,38	25,74	39,73.

Die beiden ersteren eignen sich daher vorzugsweise zur Darstellung von niobiger Säure, der dritte zu der der ilmenigen. Man stellt aus dem Columbit zuerst (durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali und Behandeln der Schmelze mit warmem Wasser) die A Sulfate der metallischen Säuren dar, verwandelt dieselben in die Säurehydrate, löst diese noch feucht in starker heifser Salzsäure (auf 20 Gran Metallsäuren 4 Unzen Salzsäure vom spec. Gew. 1,20), verdünnt mit kochendem Wasser (13 Unzen) und setzt schwefels. Kali (1 Unze) zu. Der sogleich und

Säuren des Niobiums und Ilmeniums

nach dem Erkalten gebildete Niederschlag besteht vorzugsweise aus den B Sulfaten der niobigen und der Tantalsäure, während die ilmenige Säure zum gröfsten Theil gelöst bleibt. Zur weiteren Reinigung löst man den Niederschlag nochmals in Salzsäure und Wasser, fällt abermals durch schwefels. Kali, glüht dieses B Sulfat, schmilzt die Säure mit Kalihydrat, löst in Wasser und fällt mit Salzsäure und Ammoniak. Das abgewaschene und abgetropfte Hydrat löst man in wässeriger Flufssäure, setzt die äquivalente Menge Fluorkalium und auf 1 Theil der Doppelfluoride etwa 12 Th. Wasser zu und überläfst zur Abscheidung das Kaliumtantalfluorides (und des Kaliumsiliciumfluorides) 24 Stunden der Ruhe, worauf das Filtrat durch Verdunsten Kaliumniobfluorür liefert, das durch Umkrystallisiren zu reinigen ist; die noch Niob- und Ilmenhaltige Mutterlauge wird durch Ammoniak gefällt und der Niederschlag in gleicher Weise behandelt. Zur Darstellung der ilmenigen Säure dient die saure Mutterlauge des B Sulfates der niobigen Säure. Man fällt dieselbe durch Natronlauge und Ammoniak, schmilzt das niederfallende Säurehydrat zur Abscheidung von Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Titansäure mit saurem schwefels. Kali unter Zusatz von Fluornatrium, laugt die Schmelze mit Wasser aus und verfährt mit den zurückbleibenden A Sulfaten ebenso wie oben für niobige Säure angegeben wurde. Durch successive Verdunstung liefert die Lösung zuerst blätterige Krystallisationen, welche noch Niob enthalten, zuletzt aber eine undeutliche und leicht verwitternde, aus welcher durch Umkrystallisiren reines Kaliumilmeniumfluorür erhalten wird. Aus den Fluordoppelsalzen werden die Säuren in bekannter Weise rein dargestellt.

Metallische Säuren der Columbite und des Aeschynits.

R. Hermann (1) hat ferner die Oxydationsstufe der in den Columbiten enthaltenen Tantalverbindung untersucht.

(1) J. pr. Chem. CIII, 128, 420, 422.

Metallische Säuren der Columbite und des Aeschynits.

Fein gepulverter Columbit von Bodenmais wurde mit seinem gleichen Gewicht Fluornatrium gemischt durch *gelindes* Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure aufgeschlossen, die Mischung in kochendem Wasser gelöst und die kochende Lösung mit doppelt-kohlens. Natron gefällt. Dem so erhaltenen Niederschlag wurde durch verdünnte Schwefelsäure kohlens. Manganoxydul und Eisenoxydul entzogen, die zurückbleibenden Säurehydrate hierauf in Flufssäure gelöst und mit Fluorkalium versetzt. Die hierdurch gebildete Fällung bestand aus Kieselfluorkalium und einem Kaliumtantalsesquifluorür von der Formel KFl, Ta_2Fl_3 (Ta = 68,8). Hermann schliefst hieraus, dafs der Columbit von Bodenmais das Tantal als tantalige Säure, Ta_2O_3, ebenso wie das Ilmenium und Niobium als ilmenige und niobige Säure (Il_2O_3; Nb_2O_3) enthält. Er nimmt an, dafs dasselbe auch bei den Columbiten von Haddam und Grönland der Fall ist. Tantalit von Kimito (Finnland) ergab dagegen, nach demselben Verfahren untersucht, Kaliumtantalfluorid und enthält demnach das Tantal als Tantalsäure. Die in demselben noch vorhandene andere Säure erwies sich bei Hermann's Untersuchung nicht als Niobsäure, sondern als ein Gemenge von $^9/_{10}$ Ilmensäure und $^1/_{10}$ Titansäure. —Hermann(1) erhielt ferner bei einer erneuten Analyse des Aeschynits (vgl. den Bericht über Mineralogie) in Bezug auf die Metallsäuren dieses Minerals ebenfalls andere Resultate als Marignac (2). Durch Schmelzen mit Kalihydrat und Lösen in Wasser von dem gröfsten Theil der Titansäure befreit, dann in Flufssäure gelöst und mit Fluorkalium versetzt, gaben dieselben durch Verdampfen einen Rückstand von Fluordoppelsalzen, welcher bei der fractionirten Krystallisation in zwei blätterige Salze von der Formel $KFl, (Ti_{1/2}Nb_{1/10}Il_{2/5})Fl_3 + HO$ und $KFl, (Nb_{1/3}Il_{2/3})Fl_3 + HO$

(1) J. pr. Chem. CV, 321; Zeitschr. Chem. 1869, 311. — (2) Jahresber. f. 1867, 210, 998.

Metallische Säuren der Columbite und des Aeschynits.

zerfiel. Hermann betrachtet es daher als erwiesen, dafs auch im Aeschynit neben Titansäure und wenig niobiger Niobsäure (NbO_2) vorwiegend ilmenige Ilmensäure (IlO_2) enthalten ist, wofür nach Ihm auch die braune Färbung spricht, welche das Säuregemenge bei der Behandlung mit Zinn, Salzsäure und Wasser giebt (vgl. S. 216). — Hermann hat bei dieser Untersuchung beobachtet, dafs die der Formel $KFl, RFl_2 + HO$ entsprechenden Doppelfluoride sich bei der fractionirten Krystallisation leicht zersetzen, indem sich drei Mol. RFl_2 ($R = Nb, Il$) in die Mol. R_2Fl_3 und RFl_3 spalten, von welchen das erstere ein leicht krystallisirbares Kaliumdoppelsalz, $2KFl, R_2Fl_3 + 2HO$, bildet, das letztere dagegen ein leichter lösliches, das aus der sauren Mutterlauge zuletzt in langen nadelförmigen Prismen von der Formel $3KFl, 2RFl_3 + 2HFl$ anschiefst. Aus den Doppelsalzen der Sesquifluorüre werden durch Alkalien Säuren von der Formel R_2O_3 gefällt, welche ein höheres specif. Gewicht haben als die Säuren RO_2. Nur indem man die titanfreien Salze zuerst vollständig aus der sauren Lösung krystallisiren läfst und hierauf aus der Lösung in wenig heifsem Wasser umkrystallisirt, erhält man nach Hermann die Doppelfluoride $KFl, RFl_2 + HO$. Bezüglich Seiner weiteren Kritik von Marignac's Untersuchung verweisen wir auf die Abhandlung.

Molybdän.

J. E. Loughlin (1) erhielt metallisches Molybdän durch $^1/_4$ stündiges Weifsglühen einer Mischung von Molybdänsäure mit $1^1/_2$ Th. Cyankalium (in einem lutirten Porcellantiegel, der in einen gröfseren mit Kohle gefüllten Tiegel eingesetzt war). Das silberweifse (1,3 pC. Kohle und Kieselsäure enthaltende) Metall hatte das spec. Gewicht 8,56 (2).— Chromoxyd ergab nach demselben Verfahren (unter Zusatz von Thierkohle) Chrom vom spec. Gewicht 6,2 (3).

(1) Sill. Am. J. [2] XLV, 131; Chem. News XVIII, 233; Zeitschr. Chem. 1869, 113; Dingl. pol. J. CXCI, 251. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 157. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1859, 169.

Atomgewicht des Molybdäns.

H. Debray (1) hat das Atomgewicht des Molybdäns bestimmt und zwar I) durch Reduction von Molybdänsäure (die in einer Platinröhre sublimirt (2), in Ammoniaksalz übergeführt und aus diesem durch Glühen regenerirt war) mittelst Wasserstoff, mit der Vorsicht, die Säure in einem Platinschiffchen in niederer Temperatur zuerst in rothes Oxyd zu verwandeln, den hierbei verflüchtigten Antheil zu sammeln und zu bestimmen und die Reduction in einer nicht glasirten Porcellanröhre bei der höchsten Temperatur zu vollenden (die Porcellanröhre war mit den übrigen Theilen des Apparates ohne Anwendung von Korkstopfen verbunden); II) durch Verdampfen der ammoniakalischen Lösung einer genau gewogenen Menge von Molybdänsäure mit überschüssigem salpeters. Silber im Dunkeln, Auslaugen des trockenen krystallisirten molybdäns. Silbers (welches kein Ammoniak zurückhält) und Bestimmung des überschüssigen Silbers. Bei Anwendung von 5 bis 9 Grm. Molybdänsäure ergaben sich für das Atomgewicht des Molybdäns Mo (H=1) die folgenden Werthe:

nach I	48,03	48,04	47,84
„ II	48,00	47,98,	

im Mittel aller Bestimmungen = 47,97, welche Zahl das von Dumas (3) angenommene Atomgewicht 48 bestätigt.

Molybdäns. Salze.

V. v. Zepharovich (4) hat für einige der von Ullik dargestellten und beschriebenen molybdäns. Salze (5) die Krystallform mit folgendem Resultat bestimmt. $NaO, 8 MoO_3 + 17 HO$. Monoklinometrische Combinationen von $0P . \infty P$ mit dem Axenverhältnifs a (Klinodiagonale) : b (Orthodia-

(1) Compt. rend. LXVI, 732; Instit. 1868, 122; Bull. soc. chim. [2] X, 451; N. Arch. phys. nat. XXXII, 71; Zeitschr. Chem. 1868, 343. — (2) Die in einer Porcellanröhre sublimirte Säure nimmt aus dieser Kieselsäure und Thonerde auf. — (3) Jahresber. f. 1857, 81; f. 1859, 2. Die von Dumas gefundene Mittelzahl ist 47,93. — (4) Wien. acad. Ber. LVIII (2. Abth.), 111; kurze Anzeige Wien. acad. Anzeiger 1868, 147; Instit. 1868, 384. — (5) Jahresber. f. 1867, 225.

Molybdäns. Salze.

gonale) = 1,975 : 1 und dem schiefen Axenwinkel = 83° 59′. Neigung von ∞P : ∞P = 54° 2′; 0P : ∞P = 92° 36′. — NaO, 10 MoO_3 + 21 HO. Dieses neuerdings von Ullik dargestellte Salz krystallisirt in Prismen, die im Ansehen von denen des vorhergehenden Salzes nicht verschieden sind und sich wie diese an der Luft trüben und zerbröckeln. Axenverhältnifs a : b = 1,840 : 1; der schiefe Axenwinkel = 82° 27′. Neigung von ∞P : ∞P = 57° 27′; 0P : ∞P = 93° 29′. — MgO, 8 MoO_3 + 20 HO. Vierseitige Säulchen, welche Combinationen der triklinometrischen Formen P′ . ∞P′ . ∞′P zu sein scheinen. Neigung von P′ : ∞P′ = 141° 40½′; P′ : ∞′P = 77° 42′; ∞P′ : ∞′P = 125° 1⅔′. NH_4O, MgO, 2 MoO_3 + 2 HO. Kleine halbdurchsichtige glasglänzende Kryställchen des rhombischen oder vielleicht des monoklinometrischen Systems, mit den von Marignac untersuchten schwefels. Doppelsalzen von correspondirender Zusammensetzung (1), nicht isomorph. Sie zeigen (als rhombisch betrachtet) die Combination P . ∞$\bar{P}_2$. ∞$\breve{P}$∞ . ∞$\bar{P}$∞, von welchen Flächen nur die des Brachypinakoïdes mit Perlmutterglanz spiegeln, die vorwiegenden Pyramidenflächen und die andern aber gekrümmt sind. Axenverhältnifs a : b : c (Hauptaxe) = 1,1748 : 1 : 0,5119. Neigung von P : P im brachydiagonalen Hauptschnitt = 137° 52′; im makrodiagonalen Hauptschnitt = 129° 43′; P : ∞$\breve{P}$∞ = 111° 16′. Die Krystalle besitzen vollkommene Spaltbarkeit nach ∞$\breve{P}$∞, weniger gute nach ∞$\bar{P}$∞. — Die verschiedenen, der allgemeinen Formel NH_4O, MgO, 2 (SO_3, n MoO_3) + 6 HO entsprechenden Salze krystallisiren sämmtlich im monoklinometrischen System und sind mit den analog zusammengesetzten schwefels. Doppelsalzen der Magnesiagruppe isomorph; insbesondere stimmen sie in ihren Winkeln mit dem schwefels. Magnesia-Ammoniak nahe überein.

(1) MnO, SO_3 + KO, SO_3 + 2 HO und FeO, SO_3 + KO, SO_3 + 2 HO. Jahresber. f. 1856, 381, 397.

Zepharovich untersuchte drei verschiedene Krystallisationen, welche enthielten:

	I	II	III
SO_3	41,7 pC.	37,4 pC.	16,4 pC.
MoO_3	3,5 „	9,3 „	38,5 „

Die Krystalle zeigten die Combinationen 0P . (P∞) . 2P∞ . ∞P . 0P . — 0P . 2P∞ . (∞P∞). Der schiefe Axenwinkel beträgt annähernd 72° bis 75° und wird mit der Zunahme des Gehaltes an Molybdänsäure gröfser.

Phosphormolybdänsäuren.

Weitere Untersuchungen von Debray (1) haben die Existenz zweier Phosphormolybdänsäuren von der Formel $PO_5, 20MoO_3$ und $PO_5, 5MoO_3$ dargethan. Die erstere bildet sich, wenn der durch molybdäns. Ammoniak in der angesäuerten Lösung phosphorsaurer Salze erzeugte Niederschlag mit Königswasser gekocht und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Sie krystallisirt aus dieser Lösung in gelben schiefen rhombischen Prismen, welche 13,3 pC. Wasser enthalten, annähernd der Formel $PO_5, 20MoO_3 + 26HO$ entsprechend. Durch freiwillige Verdunstung der wässerigen Lösung dieser Krystalle wird ein zweites Hydrat mit 23,4 pC. Wasser, $PO_5, 20MoO_3 + 52HO$, erhalten, das in voluminösen regulären Octaëdern krystallisirt; ein drittes mit 19,4 pC. Wasser, $PO_5, 20MoO_3 + 40HO$, scheidet sich aus sehr concentrirten, mit viel Salpetersäure versetzten Lösungen in weniger gut ausgebildeten und leichter veränderlichen rhombischen Prismen aus. Die Phosphormolybdänsäure fällt Kali, Rubidium- und Cäsiumoxyd, Thalliumoxydul, Ammoniak und die organischen Basen, nicht aber Natron und Lithion, aus ihren stark angesäuerten Lösungen in der Form gelber Niederschläge. Das Kali-, Ammoniak- und Thalliumoxydulsalz

(1) Compt. rend. LXVI, 702; Instit. 1868, 113; N. Arch. phys. nat. XXXII, 68; Bull. soc. chim. [2] X, 369; J. pharm. [4] VIII, 353; Sill. Am. J. [2] XLVI, 397; Chem. News XVII, 183; Zeitschr. Chem. 1868, 335; Zeitschr. anal. Chem. VII, 483; Chem. Centr. 1868, 551.

Phosphormolybdänsäuren.

haben die Formel 3 RO, PO_5, 20 MoO_3; die beiden ersteren enthalten 3 Aeq. Wasser. Das Kali- und Thalliumoxydulsalz schmelzen in der Dunkelrothglühhitze zu einer öligen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. An dem so krystallisirten Thalliumsalz lassen sich hexagonale Pyramiden als Endigung glänzender Prismen unterscheiden. Das Ammoniaksalz wird in kleinen gelben sehr glänzenden Krystallen erhalten, wenn man Lösungen von pyrophosphors. Natron und von saurem molybdäns. Ammoniak mit einander mischt; der Niederschlag entsteht langsam im Maſse der Umwandlung des pyrophosphors. Salzes in der Flüssigkeit. Neutrales salpeters. Silber giebt mit Phosphormolybdänsäure einen Niederschlag, der sich allmälig in mikroscopische Krystalle von der Zusammensetzung 7 AgO, PO_5, 20 MoO_3 + 24 HO umwandelt. Aus der Lösung dieses Salzes in verdünnter Salpetersäure schieſsen bei vorsichtigem Verdunsten kleine gelbe glänzende Krystalle von der Formel 2 AgO, PO_5, 20 MoO_3 + 7 HO an. In sauren Lösungen geben die Lösungen der schweren Metalle keine Niederschläge; die Phosphormolybdänsäure krystallisirt daher aus einer stark angesäuerten Wismuthlösung durch Verdunstung unverändert. Dieselbe ist übrigens, ebenso wie ihre Salze, nur in saurer Lösung beständig; mit Alkalien bildet sie molybdäns. Salze und Salze der zweiten Phosphormolybdänsäure, PO_5, 5 MoO_3, nach der Gleichung PO_5, 20 MoO_3 + HO = PO_5, 5 MoO_3, HO + 15 MoO_3. Die Salze dieser Säure sind farblos oder schwach gefärbt, sie krystallisiren gut, haben ein perlmutterartiges Ansehen und sind leichtlöslich. Durch überschüssige Säure werden sie unter Ausscheidung von Phosphorsäure in gelbe phosphormolybdäns. Salze zurückverwandelt, nach der Gleichung 4 (PO_5, 5 MoO_3) + 10 HO = 3 (PO_5, 3 HO) + PO_5, 20 MoO_3 + HO. Durch Behandlung mit wenig Säure entstehen daraus Salze von der Formel 5 RO, 2 PO_5, 10 MoO_3 + HO. Die Phosphormolybdänsäure PO_5, 5 MoO_3 läſst sich ihrer leichten Zer-

setzbarkeit wegen nicht isoliren. Von ihren Salzen stellte Debray die folgenden dar :

Phosphormolybdänsäuren.

Ammoniaksalz	$6NH_4O, 2PO_5, 10MoO_3 + 14HO$
Kalisalz	$6KO, 2PO_5, 10MoO_3 + 14HO$
Natronsalz	$6NaO, 2PO_5, 10MoO_3 + 28HO$
Silbersalz	$6AgO, 2PO_5, 10MoO_3 + 14HO$.

Die Existenz der hier beschriebenen Verbindungen und das häufige Vorkommen der Molybdänsäure mit Vanadinsäure liefsen vermuthen, dafs die Constitution der Molybdänsäure analog jener der Vanadinsäure der Formel Mo^vO_5 ($Mo^v = 80$) entspreche. Die angeführten Säuren würden dann die einfacheren Formeln $PO_5, 12Mo^vO_5$ und $PO_5, 3Mo^vO_5$ erhalten. Die Dampfdichte des Molybdänchlorides, welche Debray zur Prüfung dieser Ansicht bestimmte (vgl. S. 226), steht mit derselben jedoch nicht im Einklang, da sie 9,47 beträgt, während sich bei Annahme des Atomgewichtes $Mo^v = 80$ für eine Condensation auf 4 Vol. die Dichte 7,9, für eine Condensation auf 2 Vol. die Dichte 15,8 berechnet.

Molybdänchlorid.

Debray (1) hat ferner einige Angaben über das (zum Zweck der Dampfdichtebestimmung dargestellte) Molybdänchlorid gemacht. Durch gelindes Erhitzen von Molybdän im Chlorstrom erhalten und durch Rectification des Productes im Kohlensäurestrom gereinigt ist es dunkelgrün, schmilzt bei 194° und siedet bei 268° unter Bildung eines intensiv rothen Dampfes, der sich zu Krystallen mit grünem Reflex verdichtet. Es verändert sich schnell an feuchter Luft, löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwickelung und zeigt alle wesentlichen Eigenschaften der von Berzelius (2) als *Bichlorid*, $MoCl_2$, beschriebenen Verbindung. Seine Zusammensetzung entspricht jedoch der Formel Mo_2Cl_5 (gefundener Gehalt an Molybdän 35 bis 35,2 pC.; berechnet für Mo_2Cl_5 35 pC.;

(1) In der S. 221 angeführten Abhandlung. — (2) L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., II, 407.

für $MoCl_3$ 40,3 pC.). Die wässerige Lösung giebt bei der Fällung durch Ammoniak zwar Molybdänoxydhydrat, in der Lösung bleibt jedoch molybdäns. Ammoniak. Die bei 350° bestimmte Dampfdichte wurde = 9,53 und 9,40 gefunden; die für die Formel Mo_2Cl_5 (Mo = 48) und eine Condensation auf 4 Vol. ($H_2\Theta$ = 4 Vol.) berechnete beträgt 9,47. Vgl. S. 225.

Vanadin. Doppelsalz von vanadins. und wolframs. Ammoniak.

Ein Doppelsalz von vanadins. und wolframs. Ammoniak erhielt Rammelsberg (1) aus vanadins. Ammoniak, das mit unreiner, aus dem käuflichen vanadins. Natron dargestellter Vanadinsäure bereitet war. Das Salz krystallisirte bei der freiwilligen Verdunstung der mit Essigsäure angesäuerten dunkelroth gefärbten Lösung des Ammoniaksalzes in schwarzbraunen Cubooctaëdern, deren Zusammensetzung der Formel $(NH_4)_2\Theta$, $3V_2\Theta_5$, $W\Theta_3 + 6H_2\Theta$ entsprach. Die Krystalle sind in Wasser löslich. Beim Erhitzen geben sie Wasser und Ammoniak aus und hinterlassen einen braunrothen geschmolzenen Rückstand.

Chrom. Chromacichlorid.

T. E. Thorpe (2) fand das specifische Gewicht des (durch fünfmalige Destillation im Kohlensäurestrom von freiem Chlor gereinigten) Chromacichlorides, $Cr\Theta Cl$, bei 25° = 1,920, bezogen auf das des Wassers bei derselben Temperatur. Der Siedepunkt lag unter 0,733 M. Druck bei 116° 8. In concentrirter Schwefelsäure sinkt das Chromacichlorid sogleich unter (3).

Uran.

E. Peligot (4) hat folgendes, von A. Valenciennes herrührende zweckmäfsige Verfahren zur Darstellung von

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 158; Zeitschr. Chem. 1868, 723; Chem. Centr. 1868, 652. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 514; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 161; Zeitschr. Chem. 1869, 316, 409; J. pr. Chem. CVI, 380. — (3) Walter hatte die Dichte bei 21° = 1,71; den Siedepunkt unter 0,760 M. Druck bei 118° liegend gefunden. L. Gmelin's Handb., vierte Aufl., II, 571. — (4) Compt. rend. LXVII, 507; Instit. 1868, 306; Ann. chim. phys. [4] XVII, 368; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 128; Zeitschr. Chem. 1868, 716; J. pr. Chem. CIX, 255; Dingl. pol. J. CXC, 305.

Uran.

geschmolzenem Uranmetall beschrieben. Ein Gemenge von 75 Grm. Uranchlorür, 150 Grm. trockenem Chlorkalium und 50 Grm. in Stückchen zerschnittenem Natrium wird in einen Tiegel gegeben, mit Chlorkalium bedeckt, der Tiegel in einen gröfseren Graphittiegel eingesetzt und der Zwischenraum zwischen beiden mit Kohlenpulver ausgefüllt. Man erhitzt nun in einem Windofen mit Holzkohlen und verstärkt, wenn die Reaction bei Rothglühhitze stattgefunden hat, das Feuer rasch, um das Metall zu schmelzen, ohne das Flufsmittel zu verflüchtigen. In der schwarzen sehr dichten Schlacke findet sich das reducirte Uran, das man durch Auswaschen isolirt. Wesentlich ist für die Darstellung, die Feuchtigkeit der Luft, welche das Uranchlorür in nicht reducirbares Oxyd verwandelt, abzuhalten und auch das erkaltende Metall vor dem Luftzutritt zu bewahren. Das specif. Gewicht des so dargestellten Urans fand Peligot = 18,33.

Mangan.
Manganoxydulsalze.

C. D. Braun (1) hat das Verhalten der Manganoxydulsalze zu den Natronsalzen der Phosphorsäure bei Gegenwart von activem Sauerstoff untersucht. Der weifse flockige Niederschlag, welcher in einer mäfsig concentrirten überschüssigen Lösung von metaphosphors. Natron auf Zusatz von neutralem Manganoxydulsalz entsteht, färbt sich bei längerem Schütteln der Mischung mit Bleihyperoxyd grauviolett, worauf Zusatz von Salzsäure beim Erwärmen eine intensiv rothviolette Flüssigkeit giebt. Aehnliche Erscheinungen treten mit pyrophosphors. Natron ein; die salzs. Lösung wird blauviolett. Hierauf beruht das von Braun zur Nachweisung des Mangans beschriebene Verfahren (2), welches Derselbe zur Auffindung von Spuren dieses Metalls jetzt so modificirt, dafs die zu prüfende Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von pyrophosphors. Natron und mit Bleihyperoxyd gemischt, nach Zusatz von Salzsäure gut

(1) Zeitschr. anal. Chem. VII, 340; Zeitschr. Chem. 1869, 306. — (2) Jahresber. f. 1867, 845.

Manganoxydulsalze.

umgeschüttelt und gelinde erwärmt wird. Gegenwart von Ameisensäure oder Essigsäure verringert die Empfindlichkeit der Reaction. — Eine Lösung von gewöhnlichem phosphors. Natron bildet mit Manganchlorür und Bleihyperoxyd ebenfalls einen violettgrauen Niederschlag, der aber bei gelindem Erhitzen mit Salzsäure eine braune Lösung giebt, aus welcher sich ein schwarzbrauner krystallinischer Niederschlag absetzt. Der in den Manganoxydulsalzen durch phosphors. Natron-Ammoniak entstehende Niederschlag wird in der Siedehitze rasch krystallinisch und entspricht, wenn das Natronammoniaksalz im Ueberschufs bleibt, der Formel $Mn_2,NH_4,P\Theta_4 + H_2\Theta$; auf Zusatz von Bleihyperoxyd färbt sich dieses perlmutterglänzende Salz ebenfalls grauviolett.

Braun (1) hat ferner gezeigt, dafs die bei dem Erhitzen einer Manganverbindung mit Bleihyperoxyd und Salpetersäure entstehende rothe Lösung, mit Kalilauge übersättigt und mit einer Lösung von Chromoxydkali erhitzt, dieses in chroms. Kali verwandelt, was mit einer Lösung von salpeters. Manganoxyd nicht erfolgt. Das chemische Verhalten dieser Flüssigkeit stimmt demnach eben so wie das optische (2) mit dem der Uebermangansäure überein.

Uebermangans. Kali.

Um bei der Darstellung des übermangans. Kali's aus der Lösung des mangans. den erheblichen, durch die Abscheidung von Manganhyperoxydhydrat veranlafsten Verlust zu vermeiden, empfiehlt G. Städeler (3) die Umwandlung durch Chlorgas, entsprechend der Gleichung $MnK_2\Theta_4 + Cl = KCl + MnK\Theta_4$, zu bewerkstelligen. Man übergiefst das gepulverte rohe mangans. Salz mit dem gleichen Gewicht Wasser, stellt einige Stunden zum Aufweichen bei Seite, setzt dann noch eben so viel Wasser zu und leitet unter häufigem Umschütteln so lange Chlor ein,

(1) Zeitschr. anal. Chem. VII, 342. — (2) Jahresber. f. 1863, 228. — (3) J. pr. Chem. CIII, 107; N. Repert. Pharm. XVIII, 178; Zeitschr. anal. Chem. VII, 467; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 84.

bis die Flüssigkeit roth geworden ist. Man verdünnt nun mit dem vierfachen Volum Wasser, verdampft die geklärte oder durch Glaspulver filtrirte Lösung über freiem Feuer auf ungefähr $^1/_5$ ihres Volums und erhält das zum gröfsten Theil anschiefsende Salz durch einmaliges Umkrystallisiren rein. Die durchschnittliche Ausbeute betrug bei Städeler's Versuchen nach diesem Verfahren 90 pC. des angewendeten Braunsteins.

Schwefelmangan.

Krystallisirtes Schwefelmangan erhielt Sidot (1) durch Erhitzen von Schwefelmangan in einem Strom von Schwefelwasserstoff im hexagonalen gelbgrünen Prismen von demselben optischen Verhalten wie die hexagonale Blende (2). Gleichzeitig entstehen auch kleine sehr glänzende blätterige Krystalle, die zu Quadraten oder kreuzförmig gruppirt sind, über welche Sidot jedoch nichts Näheres angiebt.

Mangan-Fluorür-Fluorid.

Bei der Behandlung von Manganhyperoxyd mit Fluorwasserstoffsäure zur Darstellung des Manganfluorides (3) erhält man nach Nicklès (4) zuweilen und zwar besonders dann, wenn die Mischung warm digerirt wurde (vielleicht auch nur, wenn das angewendete Hyperoxyd Oxyduloxyd enthält), braune Krusten eines Manganfluorürfluorides von der Formel $Mn_3Fl_4 + 10HO$. Die Verbindung löst sich in wenig Wasser mit brauner Farbe, wird aber durch vieles Wasser unter Abscheidung von braunem Oxyd und vollständiger in gleicher Weise durch kohlens. Alkalien zerlegt. Sie giebt mit Fluorkalium eben so wie das Manganfluorid einen rosenfarbenen Niederschlag. In Berührung mit Silber nimmt die Lösung bedeutende Mengen desselben auf, indem sie sich unter Bildung von Manganfluorür entfärbt. Fluorkalium fällt aus dieser Lösung einen Niederschlag

(1) Compt. rend. LXVI, 1257; Zeitschr. Chem. 1866, 544. — (2) Jahresber. f. 1866, 4. — (3) Jahresber. f. 1867, 251. — (4) Compt. rend. LXVII, 448; Instit. 1868, 265; Bull. soc. chim. [2] XI, 411; Zeitschr. Chem. 1868, 701; J. pr. Chem. CVI, 384.

von wechselnder Zusammensetzung (etwa 1 pC. Mangan und 50 pC. Silber enthaltend); Blei fällt das Silber, ohne in die Lösung überzugehen.

Arsen. Arsenige Säure.

Claudet (1) hat die von Wöhler (2) zuerst beobachtete dimorphe (in sechsseitigen Tafeln krystallisirende) Modification der arsenigen Säure in einem Naturproducte aufgefunden. Dieselbe hatte sich (zu San Domingo in Portugal) in Gängen, die längst verlassen, später unter Wasser gesetzt und erst seit einiger Zeit wieder trocken gelegt waren, in Folge der eingetretenen langsamen Oxydation der darin aufgehäuften arsenhaltigen Kiese gebildet und in den Spalten angesetzt. Die Krystalle sind grofse, unvollkommen ausgebildete Platten, die zuweilen 1 Zoll Seite haben und öfters Hemitropie, ähnlich der des Gypses, zeigen. Sie sind farblos, halbdurchsichtig, von Perlglanz, biegsam und leicht in dünne Lamellen spaltbar. Ihr specif. Gewicht ist = 3,85; ihre Härte = 2,5. Sie lösen sich schwierig in kaltem Wasser, etwas leichter im gepulverten Zustand, (1,75 pC.); in heifsem Wasser zeigen sie die Löslichkeit der gewöhnlichen arsenigen Säure (2,75 pC.). In gelinder Hitze sublimirt liefern sie octaëdrische Säure und lassen sich auch aus Lösungen nicht wieder in der prismatischen Form erhalten. — A. Scheurer-Kestner (3) beobachtete prismatische Krystalle von arseniger Säure an den Wandungen eines Kanals, durch welchen die aus arsenhaltigen Kiesen erzeugte schweflige Säure in eine Schwefelsäurekammer geleitet wird. Die auf einer pulverigen Masse von Eisenoxyd und schwefels. Eisenoxyd aufsitzenden geraden rhombischen Prismen waren opak, zerreiblich und erwiesen sich als vollkommen rein. Scheurer-Kestner vermuthet, dafs die langsame Krystallisation in einer Atmosphäre von

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 179; Zeitschr. Chem. 1868, 531; Bull. soc. chim. [2] X, 230. — (2) L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., II, 679. — (3) Bull. soc. chim. [2] X, 444; Zeitschr. Chem. 1869, 186; Chem. Centr. 1869, 416.

Arsenige Säure.

schwefliger Säure Bedingung für die Bildung dieser Form der arsenigen Säure ist. Doch gelang es Ihm nicht, dieselbe in kleinem Maſsstabe in einer Glasröhre zu erhalten (1). — Auf nassem Wege ist die prismatische arsenige Säure von Kühn (2) durch Auflösen von arsenigs. Silberoxyd in Salpetersäure, von Pasteur (3) aus einer Lösung von arseniger Säure in arsenigs. Kali erhalten worden. Nach Scheurer-Kestner krystallisirt dieselbe auch aus einer concentrirten Lösung von Arsensäure, die heiſs mit arseniger Säure gesättigt worden ist, beim Erkalten in feinen Nadeln aus.

Arsens. Salze

H. Salkowski (4) hat einige arsens. Salze dargestellt und analysirt. Er bestätigt für das aus der warmen concentrirten Lösung krystallisirte *arsens. Natron* den der Formel $2NaO, HO, AsO_5 + 14HO$ entsprechenden Wassergehalt. Trinatriumarseniat, $3NaO, AsO_5 + 24HO$, verliert nach Ihm, entgegen Graham's Angaben (5), bei einmaligem Glühen alles Wasser und nimmt beim Erhitzen an der Luft oder mit kohlens. Ammoniak keine Kohlensäure auf. *Arsens. Ammoniak*, $2NH_4O, HO, AsO_5$, erhält man am leichtesten rein, indem man eine nicht zu concentrirte Lösung von Arsensäure allmälig mit kleinen Mengen Ammoniak versetzt, so lange sich der entstehende Niederschlag (von Triammoniumarseniat) (6) beim Umrühren wieder löst, und nun die schwach alkalisch reagirende Flüssigkeit unter zeitweiligem Zusatz von wenig Ammoniak sich selbst überläſst. Ohne diesen Zusatz krystallisirt wegen der Ab-

(1) Vgl. Debray's Beobachtungen, Jahresber. f. 1864, 235. — (2) Pharm. Centralbl. 1852, 944. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 422. — (4) J. pr. Chem. CIV, 129; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 552; Bull. soc. chim. [2] X, 447. — (5) L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., II, 719. — (6) Das Triammoniumarseniat, $3NH_4O, AsO_5$, erhielt Salkowski bei Anwendung einer sehr concentrirten Arsensäurelösung einmal in rasch verwitternden rhombischen Krystallen von der Combination $\infty P . \infty \breve{P}\infty . m\breve{P}\infty$; der Wassergehalt wurde nicht bestimmt. Uelsmann hatte (Jahresber. f. 1859, 185) für die schuppigen Krystalle die Zusammensetzung $3NH_4O, AsO_5 + 6HO$ gefunden.

Arsens. Salze. dunstung von Ammoniak auch saures Salz und durch Verdampfen in gelinder Wärme wird immer ein Gemenge von Di- und Monoammoniumarseniat erhalten. — Die übrigen arsens. Salze stellte Salkowski durch Fällung mittelst des Dinatriumarseniats dar, und zwar, da die Zusammensetzung der Niederschläge mit dem Verhältnifs der Salze variirt und auch durch heifses Auswaschen geändert werden kann, unter Anwendung proportionaler Mengen und durch Auswaschen mit kaltem Wasser. Die im Folgenden angegebene Zusammensetzung der analysirten Salze bezieht sich auf die bei 100° getrocknete Substanz. — *Arsens. Baryt.* Aus einer Lösung von Chlorbaryum fällt das Dinatriumarseniat einen Niederschlag, welcher in einem Ueberschufs beider Salzlösungen etwas löslich ist und daher im Anfang durch Umrühren wieder verschwindet, bei genügendem Zusatz aber bleibend und krystallinisch wird. Gröfsere schuppige Krystalle erhält man, wenn man der Lösung des arsens. Natrons überschüssiges Chlorbaryum zusetzt. Das Salz hat die schon von Maumené (1) aufgestellte Formel $2BaO, HO, AsO_5 + 2HO$; es verliert bei 120° ein Mol. Wasser. Mit starkem Ammoniak digerirt giebt es an dasselbe einen Theil seiner Säure ab und entspricht dann der Formel $3BaO, AsO_5 + 2BaO, HO, AsO_5 + 2HO$. Aus der Mutterlauge des Dibaryumsalzes wird durch Ammoniak das Tribaryumarseniat gefällt, dessen Wassergehalt Salkowski bei einem Versuch der Formel $2(3BaO, AsO_5) + 3HO$ entsprechend fand und der bei 130° noch nicht entweicht. Uebersättigt man eine salzsaure Lösung von arsens. Baryt mit Ammoniak, so besteht der Niederschlag ebenfalls aus dem Salz $3BaO, AsO_5$, gemengt mit Chlorbaryum, das um so reichlicher in denselben eingeht, je mehr Chlorammonium sich gebildet hatte. Zwei solche von Salkowski darge-

(1) Jahresber. f. 1864, 237. Ueber die Krystallform vgl. Jahresber. f. 1854, 324.

stellte Niederschläge entsprachen den Formeln $3[3BaO, AsO_5]$ + BaCl und $6[3BaO, AsO_5]$ + BaCl, nebst einem geringen, 1,8 bis 3 pC. betragenden und erst in der Glühhitze entweichenden Wassergehalt. *Arsens. Strontian.* Bei dem Vermischen der Lösungen von Chlorstrontium und arsens. Natron entsteht unter den oben für das Barytsalz angegebenen Erscheinungen ein sich rasch absetzender, krystallinischer Niederschlag, der aber unter allen Umständen ein Natron-Strontiandoppelsalz ist. Mit kaltem Wasser ausgewaschen entspricht derselbe der Formel $2SrO, NaO, AsO_5 + 2HO$; mit heifsem Wasser gewaschen geht er theilweise in Tristrontiumarseniat über und zeigt daher eine schwankende Zusammensetzung, welche bei einer Analyse der Formel $3SrO, AsO_5 + 5(2SrO, NaO, AsO_5 + 2HO)$ entsprach. Aus der schwach sauer reagirenden Mutterlauge des Strontian-Natrondoppelsalzes wird durch Erhitzen ein geringer, beim Erkalten sich nicht wieder lösender Niederschlag von reinem Strontiansalz, $2SrO, HO, AsO_5$, durch Ammoniak aber ebenfalls das Strontian-Natrondoppelsalz gefällt. Salze von variirender, wiewohl annähernd ebenfalls der Formel $2SrO, HO, AsO_5$ entsprechender Zusammensetzung werden ferner erhalten, wenn die Mischung der Lösungen von Chlorstrontium und arsens. Natron zur Trockne verdampft und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird, oder in sehr geringer Menge, wenn man Chlorstrontium durch arsens. Ammoniak fällt; der gröfsere Theil des Salzes geht im letzteren Falle in das Filtrat über. *Arsens. Kalk.* Dicalciumarseniat, $2CaO, HO, AsO_5 + 2HO$, bildet sich bei der Fällung von Chlorcalcium mit arsens. Natron. Es verliert sein Krystallwasser erst bei 160°. Bei umgekehrtem Verfahren (Fällen des arsens. Natrons durch Chlorcalcium) geht Natron in den Niederschlag ein, der aus einem Gemenge verschiedener Verbindungen besteht und bei einem Versuche Salkowski's ungefähr der Formel $3CaO, AsO_5 + (2CaO, NaO, AsO_5 + 4HO) + 2(2CaO, HO, AsO_5 + 2HO)$ entsprach (4 Aeq. Wasser entwichen

Arsens. Salze.

Arsens. Salze. bei 130°). Aus der schwach sauren Mutterlauge dieses Niederschlages scheidet sich in der Siedehitze das Dicalciumarseniat (vielleicht mit einem kleinen Natrongehalt) ab, das sich beim Erkalten wieder auflöst. Dasselbe bleibt auch mit einem etwas geringeren Wassergehalt zurück, wenn Chlorcalcium mit überschüssigem arsens. Natron abgedampft und der Rückstand mit Wasser ausgelaugt wird. — Arsens. Baryt geht durch Glühen mit Chlorammonium sehr leicht in Chlorbaryum über; das Strontiansalz wird dagegen schwieriger und das Kalksalz auch durch öfter wiederholte Behandlung nur unvollständig zerlegt. — *Arsens. Bleioxyd*, durch Fällen von essigs. Blei mit arsens. Natron dargestellt, entspricht der Formel 2PbO, HO, AsO_5. *Arsens. Zinkoxyd*, aus einer Lösung des schwefels. Zinkoxyds durch arsens. Natron gefällt, hat bei 100° getrocknet die Formel 5ZnO, 2AsO_5 + 4HO; es verliert 1/4 seines Wassergehaltes bei 120°. Trizinkarseniat wird durch Fällung mit Trinatriumarseniat als gallertiger Niederschlag von der Zusammensetzung 3ZnO, AsO_5 + 3HO erhalten. Die *Cadmium-* und *Kupferoxydsalze* verhalten sich dem des Zinkoxyds ähnlich. Der durch Fällen von schwefels. Cadmiumoxyd mit arsens. Natron erhaltene, rasch krystallinisch werdende gallertige Niederschlag hat die Formel 5CdO, 2AsO_5 + 5HO und giebt bei 120° noch kein Wasser ab; auch das basischere Salz wird wie das des Zinkoxyds erhalten und entspricht annähernd der Formel 2(3CdO, AsO_5) + 3HO. Neutrales arsens. Ammoniak fällt aus schwefels. Kupferoxyd einen voluminösen hellblauen Niederschlag, der bei dem Auswaschen Säure abgiebt und alsdann bei 130° getrocknet der Formel 5CuO, 2AsO_5 + 3HO entspricht. Der durch arsens. Natron gefällte Niederschlag hält Natron zurück, das durch Auswaschen nach dem Glühen (wobei die Verbindung eine grüne Farbe annimmt) nur unter Verlust von Arsensäure entfernt werden kann; die Analyse dieser Verbindung führte zu keiner bestimmten Formel. Durch Fällung von schwefels. Kupferoxyd mit überschüssigem arsens.

Ammoniak unter Neutralisiren der Lösung mit Ammoniak entsteht ein unlösliches Ammoniakdoppelsalz, das nach dem Glühen einen Rückstand von der Zusammensetzung des vorhergehenden Salzes hinterläfst. *Arsens. Wismuthoxyd*, $BiO_3, AsO_5 + HO$, wird aus einer salpeters. Wismuthoxydlösung sowohl durch arsens. Natron als durch Arsensäure in der Form eines gelblichweifsen Niederschlags gefällt, der in Salpetersäure auch bei Gegenwart von überschüssiger Arsensäure oder arsens. Alkali ganz unlöslich, bei Ueberschufs von Wismuth dagegen etwas löslich ist. In Salzsäure löst sich der Niederschlag leicht; aus der Lösung fällt Wasser alles Wismuth mit einem Theil der Arsensäure. Durch die Constanz ihrer Zusammensetzung und ihre Unlöslichkeit in Salpetersäure ist diese Verbindung eine geeignete Form zur Bestimmung des Wismuths in salpeters. Lösung und wahrscheinlich auch zur Scheidung desselben von manchen (nicht von allen) anderen Metallen, nicht aber (wegen ihrer Löslichkeit in salpeters. Wismuth) zur Bestimmung der Arsensäure. Der Niederschlag ist dicht und setzt sich leicht ab, geht aber bei sehr langem Auswaschen zuletzt durch das Filter. Er wird zweckmäfsig auf einem bei 120° getrockneten gewogenen Filter gesammelt und bei derselben Temperatur getrocknet (der Wassergehalt entweicht erst in der Glühhitze).

Arsens. Salze.

C. Husson (1) hat auf das Verhalten des Arsenwasserstoffs und Antimonwasserstoffs zu Jod aufmerksam gemacht (2). Leitet man arsenhaltiges Wasserstoffgas durch eine noch warme Röhre, in welcher Jod durch Erhitzen vertheilt worden ist, so verschwindet dieses unter Bildung eines aus gelben Schüppchen bestehenden, einige Centimeter einnehmenden Anfluges von Jodarsen, welcher sich bei

Arsenwasserstoff.

(1) Compt. rend. LXVII, 56; J. pr. Chem. CVI, 314; Zeitschr. anal. Chem. VII, 476; Zeitschr. Chem. 1868, 608. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., III, 691, 757.

Arsenwasserstoff. Ueberschufs von Arsenwasserstoff bei dem Erhitzen röthet, während gleichzeitig gelbe Dämpfe entweichen. Antimonwasserstoff wird durch Jod langsam zersetzt und bildet einen orange bis braun gefärbten Ring, der sich nicht über eine gröfsere Fläche ausbreitet und beim Erhitzen unter Entwickelung rother Dämpfe verschwindet, reducirtes Antimon zurücklassend. Husson empfiehlt, dieses Verhalten zur Prüfung der in dem Marsh'schen Apparate erhaltenen Gase zu verwerthen.

Antimon. Schwefels. Antimonoxyd. W. P. Dexter (1) hat die schwefels. Salze des Antimonoxyds aufs Neue untersucht und die älteren Angaben von Brandes (2) bestätigt. Das neutrale Salz, $SbO_3, 3SO_3$, erhielt Er durch Auflösen von Antimonoxyd oder Algarothpulver in heifser concentrirter Schwefelsäure bei dem Erkalten in langen Nadeln (monoklinometrischen Prismen mit Endflächen), die auf einer porösen Unterlage von dem Säureüberschufs getrennt und getrocknet, eine faserige asbestartige Masse bilden; auch durch Erhitzen des Antimonoxyds oder Algarothpulvers mit concentrirter Schwefelsäure bis zum Verjagen des Säureüberschusses wird es erhalten. Dieses Salz ist dasjenige, welchem Peligot (3) die Formel $SbO_3, 4SO_3$ beigelegt hat. — Kocht man Antimonoxyd einige Zeit mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt wurde, so klärt sich die Mischung bei einer bestimmten Concentration der Säure, indem sich ein schweres sandiges Pulver abscheidet, das unter dem Mikroscop aus flachen Prismen und regulären Octaëdern bestehend erscheint, von welchen die ersteren bei weiterem Erhitzen verschwinden. Die Octaëder bestehen aus dem Salz $SbO_3, 2SO_3$; sie entstehen ausschliefslich, wenn das specif. Gewicht der Schwefelsäure etwas über 1,6 beträgt.

(1) Sill. Am. J. [2] XLV, 78; Zeitschr. Chem. 1868, 586; J. pr. Chem. CVI, 134; Bull. soc. chim. [2] XI, 228. — (2) L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., II, 781. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 426.

Das in Prismen krystallisirende Salz hat die Formel $3SbO_3, 5SO_3 + HO$ (= $2[SbO_3, 2 SO_3] + SbO_3, SO_3 + HO$); es bildet sich mit einer Säure vom specif. Gewicht 1,554. Aus der Mutterlauge dieser Prismen schied sich bei mehrwöchentlichem Stehen an der Luft ein aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver ab, welches annähernd der Formel $SbO_3, SO_3 + HO$ entsprach. Das schon von Brandes und Peligot beschriebene sechstel-schwefels. Salz, $2SbO_3, SO_3$, wird aus diesem neutralen Salz oder dessen Lösung in verdünnter Schwefelsäure durch Wasser abgeschieden, aus dem festen Salz in Nadeln, aus der Lösung als amorpher, allmälig krystallinisch werdender Niederschlag von der Formel $2SbO_3, SO_3 + HO$. Im krystallinischen Zustand wird es durch kochendes Wasser nur sehr langsam zersetzt.

Schwefels. Antimonoxyd.

Kermes.

Méhu (1) theilte Seine Erfahrungen über die Darstellung des officinellen Kermes mit.

Antimonoxychlorür.

Krystallisirtes Antimonoxychlorür, SbΘCl, bildet sich, nach L. Schaeffer (2), wenn gleiche Molecule Antimonchlorür und absoluter Alkohol im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 160° erhitzt werden. Die Krystalle sind in Alkohol und Aether unlöslich und werden durch kochendes Wasser unter Abscheidung von Algarothpulver und Salzsäure zersetzt. Ihre Bildung erfolgt in zwei Phasen, entsprechend den Gleichungen: I. $SbCl_3 + G_2H_6\Theta = Sb(\Theta G_2H_5)Cl_2 + HCl$; II. $Sb(\Theta G_2H_5)Cl_2 = Sb\Theta Cl + G_2H_5Cl$. Wendet man auf 1 Mol. Antimonchlorür 3 Mol. Alkohol an, so bleibt neben unverändertem Antimonchlorür eine Verbindung von Oxychlorür mit Antimonoxyd in monoklinometrischen, nahezu rechtwinkeligen Prismen mit augitischer Zuspitzung zurück, welche durch Waschen mit Alkohol

(1) J. pharm. [4] VIII, 99. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 135; Zeitschr. Chem. 1868, 506; Chem. Centr. 1869, 256; Bull. soc. chim. [2] X, 453.

isolirt werden können und deren Zusammensetzung der Formel des Algarothpulvers, $2 SbΘCl + Sb_2Θ_3$, entspricht. Die Bildung des in diese Verbindung eingehenden Antimonoxyds erfolgt nach Schaeffer's Annahme gemäfs den Gleichungen: I. $SbΘCl + Ɵ_2H_6Θ = SbΘ(ΘƟ_2H_5) + HCl$; II. $SbΘ(ΘƟ_2H_5) + SbΘCl = Sb_2Θ_3 + Ɵ_2H_5Cl$.

Wismuth. Nach M. A. Adriaansz (1) geht ein Arsengehalt des Wismuths bei der Fällung der salpeters. Lösung mit Wasser als arsens. Wismuthoxyd in den ersten Niederschlag über und kann daher, wenn er nicht zu grofs ist, bei der Darstellung des officinellen basisch-salpeters. Wismuthoxyds durch vorsichtigen Zusatz von wenig Wasser zur salpeters. Lösung bis zur beginnenden Fällung, und Stehenlassen während einiger Zeit abgeschieden werden. Vgl. S. 235.

Zink. Zur Reinigung von arsenhaltigem Zink bringt J. W. Gunning (2) das granulirte Metall mit Lagen einer Mischung von gepulvertem Schwefel und Soda geschichtet in einen Tiegel, erhitzt zum Schmelzen und unterhält dasselbe unter Umrühren, bis eine abgewaschene Probe sich arsenfrei zeigt, was bei sehr reichlichem Arsengehalt rascher erfolgt, wenn das Metall nach einiger Zeit ausgegossen und einer wiederholten gleichen Behandlung unterworfen wird. Das gereinigte, von der Schlacke getrennte Metall ist schliefslich, um Spuren von eingemengtem Schwefel oder Schwefelnatrium zu beseitigen, unter Zusatz von etwas Bleiglätte umzuschmelzen (die geringe Menge von Blei, die es hierbei aufnehmen kann, ist wenigstens für die Anwendung zur Entwickelung von Wasserstoff ohne Nachtheil). Mit $^1/_{12}$ seines Gewichtes Arsen versetztes Zink war bei Gunning's Versuchen nach viermaligem Schmelzen ganz rein.

(1) Scheikundige Bijdragen uit het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam. Deel I, 111. — (2) Scheikundige Bijdragen uit het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam. Deel I, 113.

Phosphorzink.

Zur Darstellung von Phosphorzink leitet Proust (1) Phosphorwasserstoff mittelst eines Stromes von Stickstoff über glühendes Zink. Der Stickstoff wird durch Erhitzen von salpetrigs. Ammoniak entwickelt und tritt in eine dreihalsige Woulfe'sche Flasche, welche verdünnte Salzsäure enthält und in welche man durch eine weite, in die mittlere Tubulatur eingesetzte Glasröhre nach und nach Phosphorcalcium einträgt; das gewaschene Gasgemenge strömt dann in eine zum Glühen erhitzte Porcellanröhre, in welche ein Schiffchen mit Zink eingeschoben ist. Ueber die Eigenschaften der so erhaltenen Verbindung ist Nichts angegeben (2).

Schwefelzink.

A. Souchay (3) hat die Zusammensetzung des (aus schwefels. Zinkoxyd durch Schwefelammonium) gefällten Schwefelzinks (4) untersucht. Der im Exsiccator getrocknete Niederschlag hat die Formel $3ZnS, 2HO$; bei 100° im Wasserstoffstrome getrocknet hinterläfst er das Hydrat $2ZnS, HO$; bei 150° das Hydrat $4ZnS, HO$.

Chlorzink-Ammoniak.

Eine neue Verbindung von Chlorzink mit Ammoniak, von der Formel $ZnCl_2, 5NH_3 + H_2O$, wird nach E. Divers (5) erhalten, indem man festes Chlorzink allmälig unter guter Abkühlung in starke Ammoniakflüssigkeit einträgt und zuletzt, wenn die Lösung nur noch langsam erfolgt, Ammoniakgas einleitet. Sobald sich in der Kälte ein erheblicher krystallinischer Niederschlag gebildet hat, verschliefst man das Gefäfs, erwärmt gelinde bis zur Lösung und überläfst dann dem Erkalten, wo die neue Verbindung in regulären Octaëdern mit treppenartig ausgehöhlten Flächen auskry-

(1) Aus den Verhandlungen der Pariser Société de thérapeutique von 1868 in N. Repert. Pharm. XVIII, 290. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 247; f. 1856, 285; f. 1861, 116; f. 1866, 220. — (3) Zeitschr. anal. Chem. VII, 79; Zeitschr. Chem. 1868, 600; Bull. soc. chim. [2] XI, 188. — (4) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., III, 18. — (5) Chem. News XVIII, 13; Zeitschr. Chem. 1868, 672; J. pr. Chem. CV, 316; Bull. soc. chim. [2] XI, 140.

stallisirt. Die Krystalle geben an der Luft sogleich Ammoniak aus, werden feucht und wie zerfressen und zerfließen zuletzt. Sie sind leicht in Wasser und noch leichter (unter Zersetzung) in einer Lösung von Chlorzink löslich. Man kennt demnach bis jetzt die folgenden Verbindungen von Chlorzink mit Ammoniak (1):

$$ZnCl_2, NH_3. \qquad ZnCl_2, 4NH_3 + H_2O$$
$$ZnCl_2, 2NH_3. \qquad ZnCl_2, 5NH_3 + H_2O.$$

Indium.

R. Böttger (2) empfiehlt zur Gewinnung des Indiums aus dem schlammigen, bei der Behandlung des Freiberger Zinks mit roher Salzsäure bleibenden Rückstande, welcher neben Indium, Blei und Kupfer auch Zinn, Cadmium, Eisen, Zink und Arsen enthält, das folgende Verfahren. Man übergießt die Masse mit einer hinreichenden Menge reiner Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2, erwärmt bis zum Aufhören der Entwickelung salpetriger Dämpfe, setzt dem weißen Schlamm überschüssige Schwefelsäure zu, erhitzt einige Zeit, verdünnt mit vielem Wasser und läßt erkalten. Man filtrirt nun durch ein doppeltes Filter, fällt das stark saure Filtrat durch Schwefelwasserstoff, erhitzt die Mischung, um das Schwefelindium, welches stets ebenfalls theilweise gefällt wird, wieder zu lösen und filtrirt nach dem Erkalten. Das Filtrat übersättigt man mit Ammoniak, wascht den aus Eisenoxyd, Bleioxyd nnd Indiumoxyd (3) bestehenden Niederschlag sorgfältig aus, nimmt denselben in verdünnter Schwefelsäure wieder auf und fällt das Indium durch reines Zink metallisch aus. Von einem etwaigen geringen Eisengehalt kann es durch nochmaliges Lösen in Salzsäure und

(1) Vgl. L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., III, 39 und Jahresber. f. 1853, 366; f. 1857, 217. — (2) Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M., f. 1867 bis 1868, S. 59; J. pr. Chem. CVII, 39; Zeitschr. Chem. 1869, 468; N. Repert. Pharm. XVIII, 428. — (3) Nach Böttger wahrscheinlich Indiumoxyd-Ammoniak, da der Niederschlag auch nach dem sorgfältigsten Waschen und dem Trocknen bei 100° noch Ammoniak enthält.

Indium.

Fällen mit Zink befreit, und der reducirte Schwamm durch Malaxiren in heifsem Wasser, Pressen zwischen Filtrirpapier im Schraubstock und schliefsliches Schmelzen in Cyankalium compact erhalten werden.

R. E. Meyer (1) hat eine Zusammenstellung der für das Indium (2) bis jetzt gewonnenen Thatsachen gegeben und die Kenntnifs dieses Metalls durch eigene Untersuchungen, welche sich auf die Reindarstellung des Indiumoxyds, das analytische Verhalten desselben und die Eigenschaften einiger seiner Salze beziehen, erweitert. — Bei der Darstellung des Indiumoxyds gelingt die Abscheidung der letzten Spuren von Blei und Eisen nach dem von Winkler (3) beschriebenen Verfahren nicht vollständig. Zweckmäfsiger ist nach Meyer die folgende Methode, welche auf dem S. 244 beschriebenen Verhalten der Indiumsalze zu Cyankalium beruht. Man versetzt die schwefels. Indiumlösung, aus welcher bereits der gröfste Theil des Eisens entfernt ist, mit Cyankalium bis zur Wiederauflösung des entstehenden voluminösen Niederschlags, verdünnt mit Wasser auf das zehnfache Volum und erhitzt zum Sieden, wodurch alles Indium als reines Oxydhydrat in der Form eines schweren amorphen leicht auszuwaschenden Niederschlags gefällt wird, während das Eisen als Ferrocyankalium in Lösung bleibt (war die Lösung nicht genügend verdünnt, so erscheint der Niederschlag durch Zersetzungsproducte der Blausäure braun gefärbt). Auch wenn der durch Cyankalium gefällte Niederschlag sich im Ueberschufs desselben in der Kälte nicht löst, was zuweilen (in Folge mangelhafter Beschaffenheit des Cyankaliums, wie Meyer annimmt) stattfindet, wird dennoch durch

(1) In Seiner Schrift : Das Indium. Leipzig 1868. Im Ausz. Ann. Chem. Pharm. CL, 137; vorläufige Anzeige Zeitschr. Chem. 1868, 150, 429; Bull. soc. chim. [2] X, 18, 360. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 236; f. 1864, 240; f. 1865, 230; f. 1866, 222; f. 1867, 260. — (3) Jahresber. f. 1865, 232.

Indium.

Kochen der verdünnten Mischung das Indiumoxyd rein abgeschieden. Ein spurweiser Bleigehalt, welcher dem so gereinigten Oxyd hartnäckig anhaftet, läfst sich nur beseitigen, indem man dasselbe in Schwefelsäure löst, den Ueberschufs der Säure durch Verdampfen entfernt und das schwefels. Salz unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure mit Weingeist behandelt, welcher das schwefels. Indiumoxyd unter Zurücklassung des schwefels. Bleioxyds aufnimmt. — Unter den Indiumsalzen ist nur das essigsaure gut krystallisirbar und zur Reinigung durch Umkrystallisiren geeignet. Man erhält es durch Auflösen des kalt gefällten und mit kaltem Wasser gewaschenen Oxydhydrats in Eisessig und Verdampfen der Lösung bis zur beginnenden Krystallisation, worauf das Salz in büschelförmig gruppirten seideglänzenden Nadeln anschiefst. Das Umkrystallisiren kann nur durch abermaliges Auflösen in Eisessig und Verdampfen geschehen, da neutrale oder verdünnte saure Lösungen durch Erhitzen zersetzt werden. —

Indiumverbindungen.

Von den Verbindungen des Indiums hat Meyer aufser den bereits bekannten noch die folgenden untersucht. *Jodindium*, InJ_2 (1), wird durch Erwärmen von metallischem Indium mit etwas mehr als der äquivalenten Menge von Jod in einer Atmosphäre von trockener Kohlensäure und Abdestilliren des überschüssigen Jods als gelbe hygroscopische Substanz erhalten, welche leicht zu einer dunkelbraunrothen Flüssigkeit schmilzt, schwierig destillirbar ist und beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das in derselben Weise darzustellende *Bromindium*, $InBr_2$, ist weifs, krystallinisch und leichtflüchtig. Für das *schwefels. Indiumoxyd* bestätigt Meyer die Angaben von Winkler (2). Nur einmal erhielt Er durch längeres Stehenlassen der sauren Mutterlauge im Exsiccator eine eingetrocknete weifse Krystallmasse, welche jedoch ein Gemenge von neutralem

(1) In = 75,6.— Jahresber. f. 1867, 263. — (2) Jahresber. f. 1867, 266.

Indiumverbindungen.

und saurem Salz zu sein schien. Das durch stärkeres Erhitzen gebildete basische unlösliche Salz wird durch Waschen mit warmem Wasser zersetzt. *Chroms. Indiumoxyd.* Das neutrale Salz ist ein unlöslicher Niederschlag; das saure bleibt nach dem Verdampfen der Lösung im Exsiccator als unkrystallisirbarer Syrup zurück. *Ameisens. Indiumoxyd* wird durch Eindampfen einer Lösung von Indiumoxydhydrat in Ameisensäure in kleinen sehr löslichen Krystallen erhalten. *Essigs. Indiumoxyd*, in der S. 242 angegebenen Weise dargestellt, bildet eine filzige weifse, aus mikroscopischen Nadeln bestehende Krystallmasse, ist aber so leicht zersetzbar, dafs es nicht von constanter Zusammensetzung erhalten wird. *Weins. Indiumoxyd.* Indiumoxydhydrat löst sich in einer kalten Weinsäurelösung schwierig. Da die Lösung in der Siedehitze einen flockigen Niederschlag abscheidet, welcher in der Kälte wieder verschwindet, so trägt man zur Darstellung einer neutralen Lösung am besten das Oxydhydrat in kochende wässerige Weinsäure bis zur Bildung eines starken Niederschlags ein und filtrirt die erkaltete geklärte Flüssigkeit. Im Vacuum verdunstet hinterläfst sie eine unkrystallisirbare Gallerte. Die Lösung wird durch Ammoniak nicht gefällt und bleibt bei Gegenwart desselben auch in der Siedehitze klar.

Doppelsalze. *Schwefels. Indiumoxydkali* scheint aus einer gemischten Lösung der beiden einfachen Sulfate zu krystallisiren, wurde aber nicht von constanter Zusammensetzung erhalten. *Chlorindium - Chlorammonium*, $3\,InCl_3$, $4\,NH_4Cl + 2\,H_2\Theta$, schiefst bei dem Verdampfen einer salzs. Lösung gleicher Aequivalente von Indiumoxyd und Chlorammonium in kleinen glänzenden luftbeständigen und leichtlöslichen Krystallen an. Aus einer Lösung äquivalenter Mengen von Chlorkalium und Indiumchlorür krystallisiren zuerst Würfel von Chlorkalium, später *Chlorindium-Chlorkalium*, $InCl_3$, $2\,KCl + H_2\Theta$, immer mit mehr oder weniger Chlorkalium gemischt. Das Salz schiefst in dünnen Tafeln an, welche sich allmälig in achtseitige Säulen

Indiumverbindungen.

umwandeln und nach Groth's Bestimmung mit der Combination ∞P.∞P∞.0P und untergeordnet auch P dem quadratischen System angehören (es ist das Axenverhältnifs a : c = 1 : 0,8196; die Neigung von P : 0P = 130°47′; P : ∞P = 139°25′). Das in gleicher Weise zu erhaltende *Chlorindium-Chlorlithium* krystallisirt in büschelförmig gruppirten sehr zerfliefslichen Nadeln. *Cyanindium-Cyankalium* bildet sich, wenn eine Indiumlösung mit Cyankalium bis zum Verschwinden des anfänglich entstehenden Niederschlags versetzt wird, läfst sich aber nicht in fester Form erhalten, da bei dem Verdampfen der Lösung alles Indium als Oxydhydrat gefällt wird. — Bezüglich des analytischen Verhaltens des Indiums macht Meyer folgende Angaben (1). Das durch Kali- oder Natronlauge aus Indiumlösungen gefällte Oxydhydrat ist im Ueberschufs derselben nicht unlöslich, scheidet sich aber aus der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur bald und in der Siedehitze oder auf Zusatz von Chlorammonium augenblicklich wieder aus. Der weifse Niederschlag, welchen Schwefelammonium in Indiumlösungen erzeugt, wird bei der Behandlung mit verdünnten Säuren, bevor er sich löst, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in gelbes Schwefelindium verwandelt und geht auch beim Trocknen unter fortwährender Ausgabe von Schwefelwasserstoff in gelbes Schwefelindium über, er scheint demnach Schwefelwasserstoff-Schwefelindium zu sein. Dieser Niederschlag löst sich in gelbem Schwefelammonium nicht nur in der Siedehitze, sondern auch in kleineren Mengen bei gewöhnlicher Temperatur; auch in farblosem Schwefelammonium ist er nicht ganz unlöslich. Schwefelkalium fällt aus schwach sauren Lösungen gelbes Schwefelindium, das von einem Ueberschufs des Fällungsmittels zu einer farblosen Lösung aufgenommen wird, welche auch in der Siedehitze klar bleibt und erst an der

(1) Diese finden sich auch Zeitschr. anal. Chem. VII, 252.

Indiumverbindungen.

Luft allmälig Schwefelindium abscheidet. Essigsäure verändert diese Lösung nicht, Salzsäure fällt daraus zuerst gelbes Schwefelindium, das sich in überschüssiger Säure leicht löst, schweflige Säure fällt weifses Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall, gemengt mit Schwefel. Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium fällt aus den Indiumlösungen Schwefelwasserstoff-Schwefelindium, unlöslich im Ueberschufs des Fällungsmittels. Blausäure verändert die essigs. Indiumlösung nicht. Cyankalium zeigt das S. 244 angegebene Verhalten, die stark verdünnte Lösung des Doppelsalzes trübt sich schon in der Kälte nach einiger Zeit. — Die Bestimmung des Indiums geschieht am besten durch Fällung des Oxyds mittelst Ammoniak, Auswaschen, Auflösen in heifser verdünnter Salpetersäure, Verdampfen und Wägen des geglühten Rückstandes. Das geglühte Oxyd ist nicht hygroscopisch und nimmt auch bei längerem Verweilen in feuchter Kohlensäure nur unerheblich an Gewicht zu. Glühen des gefällten Oxyds ist bei genauen Bestimmungen wegen des Verlustes beim Verbrennen des Filters, und Fällen durch Schwefelammonium wegen der Löslichkeit des Schwefelindiums zu vermeiden. — Die analytische Scheidung des Indiums von Eisen gelingt nur nach dem folgenden Verfahren vollkommen. Die geglühten Oxyde werden zusammen gewogen, in schwefels. Lösung übergeführt (bei Gegenwart von viel Eisen am besten durch Schmelzen mit saurem schwefels. Kali), die Lösung in der Siedehitze annähernd durch kohlens. Natron neutralisirt, die freie Kohlensäure durch Kochen ausgetrieben und die vollständig erkaltete Lösung dann mit Cyankalium bis zur stark alkalischen Reaction versetzt. Man verdünnt nun die (durch Bildung von Ferridcyankalium) roth gefärbte Lösung auf das zehnfache Volum, erhitzt zum Sieden (wobei das Ferridcyankalium durch das überschüssige Cyankalium zu Ferrocyankalium reducirt wird) und verfährt mit dem gefällten Oxyd weiter in der angegebenen Weise. In dem vom Indiumoxyd getrennten Filtrat kann, bei Anwendung von

eisenfreiem Cyankalium, das Eisen nach dem Verdampfen mit concentrirter Schwefelsäure bestimmt werden.

Cadmium. Schwefels. Cadmiumoxyd-Kali.

Nach C. v. Hauer (1) krystallisiren die schwefels. Doppelsalze des Cadmiumoxyds mit Kali und Ammoniak nicht nur mit 6 Aeq. Wasser, sondern auch, wiewohl schwieriger, mit 2 oder $1^1/_2$ Aequivalenten. Eine neutrale Lösung gleicher Aequivalente von schwefels. Kali und -Cadmiumoxyd giebt, wenn sie bis zu einem bestimmten Concentrationsgrad verdampft wird, beim Erkalten schuppen- oder tafelförmige kleine Kystalle von triklinometrischem Habitus, deren Zusammensetzung der Formel $KO, SO_3 + CdO, SO_3 + 2HO$ entspricht. Das Salz verwittert an der Luft langsam und geht unter Verlust von etwa 2 pC. Wasser in das Hydrat $2[KO, SO_3 + CdO, SO_3] + 3HO$ über. Dieses letztere bildet sich auch bei dem freiwilligen Verdunsten der Lösung und krystallisirt in gut ausgebildeten durchsichtigen und luftbeständigen monoklinometrischen Prismen, die sich zu bedeutender Gröfse heranziehen lassen. Sie zeigen die Combination $\infty P\infty . P\infty . (P\infty) . \infty P . {}^1/_2 P . {}^1/_3 P$, von welchen Flächen die des Prisma's ∞P gestreift sind, die übrigen aber lebhaften Glanz besitzen. — A. Krenner (2) hat diese beiden Salze krystallographisch untersucht.

Zinn.

J. Fritzsche (3) hat beobachtet, dafs Blöcke von Bankazinn, welche in dem kalten Winter von 1867 bis 1868 zu Petersburg der freien Luft ausgesetzt waren, unter Aufblähen ihrer Masse eine stänglig-krystallinische Structur angenommen hatten und theilweise in Bruchstücke von derselben Beschaffenheit, theilweise zu einem körnig-krystallinischen Pulver zerfallen waren. Die im Innern ge-

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 176; Zeitschr. Chem. 1868, 528. — (2) In derselben Abhandlung. — (3) Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft 1869, 112; Pogg. Ann. CXXXVI, 176; Dingl. pol. J. CXCI, 171; Compt. rend. LXVII, 1106; Phil. Mag. [4] XXXVIII, 207.

bildeten Hohlräume zeigten sich mit einem metallglänzenden Häutchen überzogen, während die krystallinischen Gebilde selbst matt erschienen.

Blei. Schwefelblei.

Nach F. Muck (1) geben Bleilösungen, die mit einer genügenden Menge von Salpetersäure angesäuert wurden, beim Einleiten von Schwefelwasserstoff sogleich einen schweren, gepulvertem Bleiglanz ähnlichen, aus mikroscopischen Würfeln bestehenden Niederschlag von Schwefelblei. Eine Lösung von 3 Grm. salpeters. Blei in 250 CC. 10 procentiger Salpetersäure gab bei 15° Würfel von 0,019 MM., bei 40 bis 90° von 0,025 bis 0,028 MM. Seite. Aus einer in denselben Verhältnissen aber mit 1 procentiger Salpetersäure bereiteten Lösung wurde zuerst ein körniger oder amorpher Niederschlag, und erst später, nachdem die Menge der freien Säure im Verhältniſs zum Bleisalz gestiegen war, ein krystallinischer Niederschlag gefällt. Mit Essigsäure stark angesäuerte Bleilösungen geben dagegen mit Schwefelwasserstoff immer einen amorphen Niederschlag und auch die schillernde Haut, welche sich bei der Fällung neutraler oder schwach saurer Bleilösungen bildet und getrocknet glänzende Flitter darstellt, ist nicht krystallinisch. — Nach einer Beobachtung von Cl. Fl. Flach, welche Muck mittheilt, bildeten sich auch bei längerem Contact von Stangenschwefel mit einer Lösung von Bleioxyd in Aetzkali neben amorphem Schwefelblei gröſsere, mit bloſsem Auge erkennbare Würfel dieser Verbindung.

Thallium.

J. W. Gunning (2) fand zur Extraction des Thalliums aus einem zerflieſslichen, zum groſsen Theile aus arseniger und Arsensäure nebst Eisen- und Bleioxyd be-

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 241; Bull. soc. chim. [2] X, 237. — (2) Aus Scheikundige bijdragen uit het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam I, 95 in Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles III, 86; Zeitschr. Chem. 1868, 370; Zeitschr. anal. Chem. VII, 480; J. pr. Chem. CV, 343; Bull. soc. chim. [2] X, 359; Chem. News XVII, 138.

Thallium. stehenden Thalliumflugstaub die bisher vorgeschlagenen Methoden weniger zweckmäfsig als die folgende, welche auf der Zersetzung durch Phosphorsäure beruht. Der Flugstaub wird mit einer Mischung von Knochenasche, Schwefelsäure und Wasser längere Zeit erwärmt, die Masse colirt, der Rückstand nochmals in gleicher Weise behandelt und die vereinigten Auszüge durch Salzsäure gefällt. Das Filtrat, welches noch Thallium, z. Th. als Thalliumchlorür, z. Th. in der Form von Thallium*oxyd*salzen enthält, wird mit schwefligs. Natron versetzt, theilweise durch kohlens. Natron neutralisirt und das Thallium dann als Jodür gefällt. — Zur Darstellung reiner Thalliumsalze aus dem rohen Chlorür hält Gunning die vorläufige Umwandlung in Thalliumtrioxyd für den zweckmäfsigsten Weg. Man trägt das Chlorür nach und nach in eine Lösung von kohlens. Natron ein, in welche man einen raschen Chlorstrom einleitet, mit der Vorsicht, die Flüssigkeit immer alkalisch zu erhalten und bei reichlicheren Mengen von Chlorthallium zeitweilig frische Sodalösung zuzusetzen. Die Umwandlung erfolgt rasch und vollständig. Das Trioxyd wird sorgfältig gewaschen, in Wasser vertheilt und durch Einleiten von schwefliger Säure zu schwefels. Thalliumoxydul reducirt. Die Lösung giebt bei langsamem Verdunsten an der Luft oder über Schwefelsäure sogleich reine Krystalle. — Das aus Flugstaub dargestellte rohe Thalliumchlorür enthält, nach Gunning, auch wenn es aus einer verdünnten Lösung gefällt wurde, immer Arsen in der Form von mechanisch mit niedergerissenem arsens. Thalliumtrioxyd. Wird die Lösung desselben oder auch der rohe Auszug des Flugstaubs mit Schwefelwasserstoff behandelt, so fällt ein rothgelber Niederschlag, der schon von Böttger beobachtet wurde und nach Demselben auch entsteht, wenn die Lösung eines Thalliumtrioxydsalzes mit einer ungenügenden Menge von unterschwefligs. Natron versetzt wird (1). Nach Gunning zer-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, 250. Böttger hielt diesen Niederschlag für ein höheres Thalliumsulfid. Vgl. auch Jahresber. f. 1867, 277.

fällt dieser Niederschlag durch blofses Erhitzen in Schwefelarsen, das sich (z. Th. als arsenige Säure) verflüchtigt, und schwarzes Thalliumsulfür, das im Rückstand bleibt; durch Ammoniak und fixe Alkalien wird demselben ebenfalls Schwefelarsen entzogen. Derselbe Niederschlag bildet sich ferner, wenn eine neutrale oder saure Lösung eines Thalliumoxydulsalzes mit arseniger Säure versetzt und dann durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, oder wenn man eine ammoniakalische Lösung von Dreifach-Schwefelarsen einer ammoniakalischen Lösung eines Thalliumoxydulsalzes zusetzt. Nach Analysen von Adriaansz besteht derselbe, wenn er aus sauren Lösungen, die überschüssiges Thallium enthalten, gefällt wurde, aus gleichen Moleculen Schwefelarsen und Schwefelthallium, As_2S_3, Tl_2S. Leitet man in eine Auflösung, welche arsenige Säure und schwefels. Thalliumoxydul in dem für die Bildung dieses Niederschlages erforderlichen Verhältnifs enthält, Schwefelwasserstoff, so wird neben der ganzen Menge des Arsens nur ein Theil des Thalliums gefällt und selbst bei bedeutendem Ueberschufs von Arsen bleibt Thallium gelöst. Setzt man der Lösung wieder arsenige Säure zu, so fällt abermals ein thalliumhaltiger Niederschlag, und bei fortgesetzter Wiederholung derselben Behandlung wird zuletzt alles Thallium als Schwefelthallium abgeschieden. Alle diese Niederschläge haben dieselbe Farbe. Gunning nimmt an, dafs dieselben aus einer molecularen Verbindung von Dreifach-Schwefelarsen mit einem krystallinischen rothen Einfach-Schwefelthallium bestehen, welches letztere nur bei Gegenwart von Arsen gebildet werde. Räthselhaft bleibt dabei, warum die Wirkung des Arsens sich immer nur auf einen sehr kleinen Theil des Thalliums erstreckt. — Lösungen von Thalliumtrioxydsalzen geben mit Schwefelwasserstoff einen sehr vergänglichen rothbraunen Niederschlag, welcher unter Abscheidung von Schwefel rasch verschwindet. — Aus dem angegebenen Verhalten folgt, dafs Arsen

Thallium. von Thallium nicht durch Schwefelwasserstoff geschieden werden kann.

Auch H. Flemming (1) hat Beiträge zur Geschichte des Thalliums geliefert. Geschmolzenes Thallium verändert sich nach Ihm in Stickstoff eben so wenig als in Kohlensäure, selbst wenn die Temperatur bis zum Erweichen des Glases gesteigert wird; es überzieht sich auch in Phosphordampf nur mit einer sehr dünnen Schicht einer blasigen schwärzlichen Masse. Thalliumoxydul und -trioxyd werden durch Kohlenoxyd in der Glühhitze reducirt. Die Lösungen der Thalliumoxydulsalze wirken auf Phosphor nicht ein; in der des Oxydulhydrates überzieht sich der Phosphor mit einem schwarzen, in der Hitze Metallglanz annehmenden, in verdünnter Schwefelsäure langsam löslichen Ueberzug (Thallium?). Beim Erhitzen von Phosphor mit der Lösung des Oxydulhydrates in geschlossenen Röhren scheidet sich unter schwacher Entwickelung von Phosphorwasserstoff eine schwarze Masse ab, während weifsliche Kryställchen sich in der Röhre ansetzen und phosphorige Säure in Lösung geht (die Untersuchung der schwarzen Substanz führte zu keinem bestimmten Resultat). — *Wolframs. Thalliumoxydul*, TlO, WO_3. Durch kalte Fällung der Lösung des kohlens. Thalliumoxyduls mit wolframs. Natron ($NaO, WO_3 + 2HO$) erhält man einen amorphen Niederschlag, der ein Gemenge des neutralen Salzes mit freier Wolframsäure zu sein scheint (die gefundene Zusammensetzung entsprach der Formel $4TlO, 5WO_3$). Eine Lösung von kohlens. Natron nimmt denselben in der Siedehitze auf und scheidet beim Erkalten die krystallisirte Verbindung ab. Die letztere entsteht auch bei dem Vermischen siedender Lösungen eines Thalliumoxydulsalzes und wolframs. Natrons, so wie wenn Wolframsäure längere Zeit mit einer Lösung von kohlens. Thallium-

Thalliumsalze.

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. IV, 33; Zeitschr. Chem. 1868, 292; Bull. soc. chim. [2] X, 235.

Thalliumsalze.

oxydul gekocht und die Flüssigkeit heiſs filtrirt wird, und unter Abscheidung von Wolframsäure, wenn man heiſse Lösungen von kohlens. Thalliumoxydul und saurem wolframs. Natron mischt. Es bildet mikroscopische, sechsseitige, stark lichtbrechende, wasserfreie Blättchen, die in Wasser sehr schwer löslich sind. Das auf gleiche Weise zu erhaltende neutrale *molybdäns. Thalliumoxydul*, TlO, MoO_3, ist dem wolframs. Salz im Ansehen und in seinen Eigenschaften ähnlich. Durch Zusatz von zweifach-molybdäns. Natron zu einer verdünnten siedenden Auflösung von kohlens. Thalliumoxydul wird ein weiſser, mit wenigen Krystallen gemengter Niederschlag gefällt, der ein Gemenge zu sein scheint (auf 8 Aeq. Thalliumoxydul 11 Aeq. Molybdänsäure enthält); aus der Lösung desselben in vielem siedendem Wasser scheidet sich auf weiteren Zusatz von molybdäns. Natron ein gelber Niederschlag von der Zusammensetzung $3 TlO, 8 MoO_3$ ab. Alle diese Salze sind wasserfrei. *Kiesels. Thalliumoxydul.* Eine Lösung von Thalliumoxydulhydrat nimmt bei längerem Kochen mit überschüssiger gefällter Kieselsäure einen Theil derselben auf (bei einem Versuch auf 100 Th. Thalliumoxydul 4,17 Th. Kieselsäure) und giebt hiernach durch Verdunstung eine weiſse krystallinische Masse, in welcher Flemming nach dem Trocknen bei 150° 31,1 pC. Kieselsäure und 65,2 pC. Thalliumoxydul (3,7 pC. Verlust) fand, der Formel $4 TlO, 9 SiO_2$ entsprechend. Die Lösung wird durch Kohlensäure unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzt. Andererseits nimmt eine kochende Lösung von kohlens. Thalliumoxydul Kieselsäure auf und scheidet beim Erkalten einen der angegebenen Verbindung äuſserlich ähnlichen Niederschlag ab. — Die Bildung des Thalliumtrioxyds durch Einwirkung des electrischen Stromes auf eine Lösung von salpeters. Thalliumoxydul (1) bestätigt Flemming. Er legt über die Stellung des Thal-

(1) Jahresber. f. 1863, 252.

Thalliumsalze.

liums in der Reihe der Metalle zuletzt noch Betrachtungen dar, auf welche wir verweisen.

Lamy und Des Cloizeaux (1) haben die Thalliumsalze einer hauptsächlich auf die physikalischen Eigenschaften derselben gerichteten Revision unterworfen. Wir entnehmen Ihrer Abhandlung, auf die wir bezüglich der optischen und krystallographischen Characteristik ebenfalls verweisen müssen, zur Ergänzung und theilweisen Berichtigung früherer Angaben das Folgende. — *Kohlens. Thalliumoxydul*, TlO, CO_2, krystallisirt aus der kalt gesättigten Lösung des Thalliumoxyduls in Thalliumäthylalkohol (2), die der Luft ausgesetzt bleibt, langsam in diamantglänzenden flächenreichen monoklinometrischen Krystallen (mit der Neigung von $\infty P : \infty P$ an der Klinodiagonale = 71°26′, $0P : \infty P \infty$ = 94°47′), die in ihrer Form mit denen des kohlens. Bleies und -Kali's keine Analogie haben und gewöhnlich nach der Orthodiagonale oder nach der Hauptaxe verlängert sind. Sie besitzen Spaltbarkeit nach $0P$ und $-P\infty$. Ihr spec. Gewicht beträgt 7,164. Farblos und durchsichtig werden sie nur aus farblosen Lösungen erhalten, in welche Blätter von metallischem Thallium eingetaucht sind. Die mit Kohlensäure übersättigte Lösung giebt bei freiwilliger Verdunstung kein zweifach- oder anderthalbfach-saures Salz. *Phosphors. Thalliumoxydul*, 2TlO, HO, PO_5 + HO (3), krystallisirt in glasglänzenden rectangulären Tafeln des rhombischen Systems (es ist $\infty P : \infty P$ an der Brachydiagonale = 94° 4′; $\infty P : \infty \bar{P} \infty$ = 137° 2′; $\bar{P} \infty : \infty \bar{P} \infty$ = 130° 1′). Das *saure Salz*, TlO, 2HO, PO_5, bildet gewöhnlich lange Nadeln, läſst sich aber auch durch längeren Contact mit der Flüssigkeit in durchsichtigen monoklinometrischen Krystallen erhalten, die sich von einem Prisma von 34°59′ mit dem schiefen Axenwinkel = 88° 16′ ableiten und nach

(1) Compt. rend. LXVI, 1146; ausführlicher Ann. chim. phys. [4] XVII, 310. — (2) Jahresber. f. 1862, 182; f. 1864, 463. — (3) Jahresber. f. 1865, 246.

Thalliumsalze.

$\infty P \infty$ spaltbar sind. Die Dichte beträgt 4,723. *Wasserfreies pyrophosphors. Thalliumoxydul*, 2 TlO, PO_5, krystallisirt ebenfalls in monoklinometrischen Prismen (Neigung von $\infty P : \infty P = 74^0 58'$; $0 P : \infty P \infty = 114^0$) von Diamantglanz und dem specif. Gewicht 6,786. Das Salz erweicht gegen 120° und schmilzt in hoher Temperatur; das erstarrte Glas bleibt trocken. Durch Wasser wird es theilweise unter Abscheidung von basischem Salz zerlegt. *Gewässertes pyrophosphors. Salz*, 2 TlO, PO_5 + 2 HO, krystallisirt (mit einem kleinen Ueberschufs von Phosphorsäure) aus der Mutterlauge des vorhergehenden in glasglänzenden Tafeln des monoklinometrischen Systems (es ist $\infty P : \infty P$ an der Klinodiagonale $= 55^0 22'$; $0 P : \infty P \infty = 114^0 57'$). Es schmilzt unterhalb der Rothglühhitze unter Verlust seines Wassergehaltes; das zurückbleibende Glas wird allmälig feucht. Es ist leichter löslich als das wasserfreie Salz und wird durch vieles Wasser nur unerheblich zersetzt. *Phosphors. Thalliumoxydulammoniak*, $3 NH_4O$, PO_5 + TlO, $2 NH_4O$, PO_5, krystallisirt aus der zur Syrupdicke verdampften Mutterlauge von der Fällung des basisch-phosphors. Salzes (1) langsam in wasserfreien durchsichtigen quadratischen Prismen, die durch Octaëder zugespitzt und mit dem phosphors. Ammoniak isomorph sind. Sie verändern sich nicht bei 110° und sind sehr leicht löslich in Wasser. *Ferrocyanthallium*, $FeCy_3Tl_2$ + 2 HO, krystallisirt in gelben, triklinometrischen, nach der Basis spaltbaren Prismen, die an der Luft ihre Durchsichtigkeit verlieren. Es giebt seinen Wassergehalt schon bei 60° ab und wird in der Glühhitze unter Reduction von Thallium zersetzt. 100 Th. Wasser lösen 0,37 Th. bei 18° und 3,93 Th. bei 101°. Gegenwart von Ferrocyankalium erhöht die Löslichkeit. Bezüglich des *sauren weins. Thalliumoxyduls* bestätigen Lamy und Des Cloizeaux v. Lang's Angaben (2).

(1) Jahresber. f. 1865, 247. — (2) Jahresber. f. 1867, 463.

Thalliumsalze.

Es hat das specif. Gewicht 3,496 und löst sich bei 15° in 122 Th., bei 101° in 6 Th. Wasser. Das *neutrale Salz*, 2 TlO, $C_8H_4O_{10}$ + HO, durch Zusatz von kohlens. Thalliumoxydul zu einer kochenden Weinsäurelösung bis zur alkalischen Reaction und langsames Verdunsten zu erhalten, krystallisirt in schönen, durchsichtigen, glänzenden, monoklinometrischen Prismen ($\infty P : \infty P$ an der Klinodiagonale = 110° 30′; $0P : \infty P \infty$ = 110° 23′), die nach der Basis spaltbar sind. Sie sind mit dem weins. Kali und Ammoniak nicht isomorph. Ihr specif. Gewicht ist = 4,658. Sie sind luftbeständig, verlieren bei 100° das Krystallwasser und lösen sich bei 15° in ihrem fünffachen Gewicht Wasser, in der Siedehitze in weniger als $^1/_{10}$. *Weins. Natron-Thalliumoxydul*, NaO, TlO, $C_8H_4O_{10}$ + 8 HO, wird wie das gewöhnliche Seignettesalz, mit welchem es isomorph ist, erhalten und krystallisirt mit ausnehmender Leichtigkeit in großen durchsichtigen Prismen, welche das specif. Gewicht 2,580 haben, an der Luft verwittern und sich bei 20° in der Hälfte ihres Gewichtes Wasser lösen. In der Lösung zerfällt das Salz leicht. Ueberläßt man dieselbe der freiwilligen Verdunstung, so scheidet sich häufig eine strahlig-krystallinische Masse von neutralem weins. Natron und, in diese eingebettet, ein neues Doppelsalz von der Formel NaO, TlO, $C_8H_4O_{10}$ + 2 TlO, $C_8H_4O_{10}$ ab. Das letztere krystallisirt in glänzenden rhombischen Prismen, deren Grundform von der des Seignettesalzes verschieden ist (Neigung von $\infty P : \infty P$ = 98°40′; $\infty P : \infty \bar{P} \infty$ = 139°20′; $\infty P : P$ = 131°24′). Sie haben das specif. Gewicht 4,145, verändern sich weder an der Luft, noch bei 120° und werden durch Wiederauflösen in Wasser unter theilweiser Abscheidung des neutralen weins. Thalliumoxyduls zersetzt. *Weins. Antimonoxyd-Thalliumoxydul*, SbO_3, TlO, $C_8H_4O_{10}$ + 2 HO, wird in größeren durchsichtigen Krystallen erhalten, wenn das pulverige Salz (1) längere Zeit mit der

(1) Jahresber. f. 1862, 188.

Thalliumsalze.

kalt gesättigten Lösung in Berührung bleibt. Die Krystalle (rhombische, durch zwei Octaëder zugespitzte Prismen) sind trotz des abweichenden Wassergehaltes mit dem weins. Antimonoxydkali isomorph, in ihrem optischen Verhalten aber davon verschieden. Ihr spec. Gewicht beträgt 3,990. Sie lösen sich bei 22° in etwa 40 Th. Wasser, bei 102° in 4,4 Th. Bei 120° verliert das Salz 3,3 pC. an Gewicht. Stärker erhitzt wird es unter Aufblähen und unter Reduction des Thalliums zersetzt. Ein Salz mit 1 Aeq. Wasser schiefst bei der Abkühlung der heifs gesättigten Lösung in kleinen opaken Krystallen an (1). — Aus einer mit kohlens. Thalliumoxydul schwach übersättigten Traubensäurelösung krystallisirt bei der Concentration *traubens. Thalliumoxydul*, 2 TlO, $C_8H_4O_{10}$, und zwar je nach den Bedingungen in zwei verschiedenen Formen. Die eine derselben, die gewöhnlich erhalten wird, bildet farblose monoklinometrische Prismen vom Habitus des graden rhombischen Systems (der schiefe Axenwinkel ist = 89°40′) und nach —P∞ spaltbar. In der zweiten Form scheidet sich das Salz ab, wenn die Lösung eine Spur Kali enthält. Die Krystalle derselben gehören ebenfalls dem monoklinometrischen System an, sind aber von den ersteren durch ihre Axenverhältnisse verschieden (der schiefe Axenwinkel ist = 83°15′), flächenreicher und nach der Basis spaltbar. Sie besitzen starken Glanz und sind, auch aus farblosen Lösungen dargestellt, immer etwas gefärbt. Beide dimorphen Formen, von welchen die zweite etwas weniger beständig zu sein scheint, haben das spec. Gewicht 4,658 und stimmen auch in dem Mangel des Rotationsvermögens, in der Löslichkeit (1 Th. Salz in 7,5 Th. Wasser bei 15°), in der Fällbarkeit durch schwefels. Kalk und der Zersetzbarkeit

(1) Lamy und Des Cloizeaux geben (Ann. chim. phys. [4] XVII, 434) an, dafs das Salz mit 2 Aeq. Wasser bei 120° 33 pC. verliere, das Salz mit 1 Aeq. nicht über 20 pC. Der Wassergehalt beträgt aber im Ganzen für das erste Salz 4,4 pC.; für das zweite 2,8 pC.

Thalliumsalze.

durch Erhitzen auf etwa 160° überein. Sie lassen sich durch Eintauchen eines entsprechenden Krystalls willkürlich aus derselben übersättigten Lösung erhalten. — Die oxals. Salze des Thalliumoxyduls sind denen der Alkalien analog zusammengesetzt, weichen von denselben aber durch ihre mit zunehmendem Säuregehalt steigende Löslichkeit ab. *Neutrales oxals. Thalliumoxydul,* $C_4Tl_2O_8$. Sehr kleine abgeplattete monoklinometrische, leicht nach der Basis spaltbare Prismen (von der Combination $\infty P . \infty P\infty . 0 P . + P\infty$. Es ist $\infty P : \infty P$ an der Klinodiagonale = 83°20′; $0 P : \infty P\infty$ = 99°13′) mit dem spec. Gewicht 6,310. Das Salz löst sich bei 15° in 68 Th., in der Siedehitze in 11 Th. Wasser. *Zweifach-oxals. Salz*; a) *gewässertes*, $C_4HTlO_8 + HO$, krystallisirt aus der gesättigten Lösung durch freiwillige Verdunstung in monoklinometrischen sehr flächenreichen Prismen ($\infty P : \infty P$ = 120°50′; $0 P : \infty P \infty$ = 93°50′), spaltbar nach $\infty P\infty$. Die Krystalle werden bei 30° bis 40° unter Wasserverlust opak, verlieren bei 100° 1 Aeq. Wasser und bei 195° unter theilweiser Zersetzung ein zweites. Ihr spec. Gew. beträgt 3,971. Sie lösen sich bei 15° in 19 Th., hei 100° in weniger als ihrem gleichen Gewicht Wasser. b) *wasserfreies* wird beim Umkrystallisiren des Salzes a) aus der erkaltenden heifs gesättigten Lösung in opaken monoklinometrischen abgeplatteten Prismen oder sechsseitigen Lamellen erhalten ($\infty P : \infty P$ an der Klinodiagonale = 90°55′; der schiefe Axenwinkel = 85°46′); die Krystalle sind nach der Basis spaltbar. Löst man kohlens. Thalliumoxydul oder eines der vorhergehenden Salze mit überschüssiger Oxalsäure auf, so krystallisirt aus der Lösung das *vierfach-oxals. Salz*, $C_4HTlO_8, C_4H_2O_8 + 4 HO$. Die Krystalle, die durch längeren Contact mit der Lösung leichter als die vorhergehenden in gröfseren Dimensionen erhalten werden, sind triklinometrisch und mit dem vierfach-oxals. Kali isomorph. Ihr spec. Gewicht beträgt 2,921. 1 Th. löst sich in 1,3 Th. Wasser von 23°. *Pikrins. Thalliumoxydul*, $C_{12}H_2(NO_4)_3TlO_2$, krystallisirt bei der

Thalliumsalze.

Abkühlung heifs gesättigter Lösungen in seideglänzenden gelben Nadeln (1), bei längerem Contact dieses Salzes mit der Flüssigkeit aber in zinnoberrothen monoklinometrischen rechtwinkeligen Tafeln von der Conbination $\infty P . \infty P \infty . 0 P . - P \infty$ (es ist $\infty P : \infty P$ an der Klinodiagonale = $51^0 24'$; $0 P : \infty P \infty = 132^0 55'$). Das rothe Salz ist von dem gelben nur durch seine moleculare Structur verschieden und nimmt bei 150°, in Pulverform schon unter 100° ohne Gewichtsverlust die Farbe desselben an. Durch vorsichtiges Erhitzen läfst sich das pikrins. Thalliumoxydul schmelzen, über 300° verpufft es (das rothe Salz etwas später als das gelbe) und zwar leichter als pikrins. Kali; dasselbe erfolgt durch Schlag. Das spec. Gewicht beträgt 3,039. 1 Th. des Salzes löst sich in 280 Th. Wasser von 15°, viel leichter in heifsem. Bezüglich des schwefels. Thalliumoxyduls, des schwefels. Zinkoxyddoppelsalzes, der Thalliumalaune und des salpeters. Thalliumoxyduls bestätigen Lamy und Des Cloizeaux die bereits vorliegenden Angaben.

Eisen.

A. Matthiefsen und S. P. Szczepanowski (2) haben über eine Reihe von Versuchen zur Darstellung von vollkommen schwefelfreiem Eisen berichtet. Es gelang Ihnen nicht, durch Reduction von Eisenoxyd oder -chlorid mittelst reinen Wasserstoffs Eisen zu erhalten, das bei dem Auflösen in verdünnter Salzsäure keinen Schwefelwasserstoff mehr entwickelt hätte. Das angewandte Eisenoxyd war dargestellt: 1) durch Glühen von reinem oxals. Eisenoxydul (dieses war aus schwefels. Eisenoxydul gefällt); 2) durch Schmelzen von schwefels. Eisenoxydul mit schwefels. Natron; 3) durch Lösen von reinstem Eisen in verdünnter Essigsäure, Verdampfen der Lösung zur Trockne

(1) 1 Th. pikrins. Kali erfordert nach Lamy und Des Cloizeaux 245 Th. Wasser von 15° zur Lösung. — (2) Chem. News XVIII, 114.

Eisen. und Glühen; 4) durch Fällen der Lösung von sublimirtem Eisenchlorid mit Ammoniak. Auch wenn das oxals. Eisenoxydul oder das Eisenoxyd nochmals aus der salzsauren, mit Chlorbaryum digerirten Lösung gefällt war, lieferte es schwefelhaltiges Eisen und der Schwefelgehalt liefs sich auch durch wiederholte successive Behandlung des Metalls mit Wasserstoff und Sauerstoff, oder mit Wasserstoff und Wasserdampf, mit Wasserstoff und Salpetersäuredampf, oder mit Ammoniak, Sauerstoff und Wasserstoff in der Rothglühhitze nicht vollständig beseitigen. Die genannten Forscher fanden überhaupt kein schwefelfreies Eisen. Selbst das electrolytisch gefällte und das durch Glühen von reinem, unter Zusatz von Chlorbaryum umkrystallisirten Ferrocyankalium dargestellte Metall gab bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff in deutlich erkennbarer Menge aus.

Eisenoxydhydrat. J. Jeannel (1) findet, dafs die an manchem Eisenoxydhydrat beobachtete Schwerlöslichkeit oder Unlöslichkeit in verdünnten Säuren und die leichte Zersetzbarkeit der daraus dargestellten Salze gewöhnlich auf einem geringen Schwefelsäuregehalt derselben beruht. Ganz schwefelsäurefreies Eisenoxydhydrat löst sich mit grofser Leichtigkeit in verdünnten Säuren und in Eisenchlorid.— Nach Attfield (2) hat dagegen diese Abweichung in den Eigenschaften des Oxydhydrats nicht in einem Schwefelsäuregehalt, sondern in einer Aenderung der Zusammensetzung, durch Austritt der Elemente des Wassers, ihren Grund. Er betrachtet die Verbindung $Fe_2, 6 H\Theta$ als dem Natronhydrat analog (kein fertig gebildetes Wasser enthaltend) und nimmt zwischen derselben und dem Anhydrid die folgenden intermediären „Oxyhydrate“ an, von welchen nur das erste ($Fe_4\Theta$, $10 H\Theta$) bis jetzt nicht bekannt ist.

(1) Compt. rend. LXVI, 799; J. pharm. [4] VIII, 106; Zeitschr. Chem. 1868, 526; Chem. Centr. 1869, 128. — (2) Chem. News XVII, 303.

Fe_2, 6 HO	Fe_4O, 10 HO	Fe_4O_4, 4 HO	Fe_2O_3.
	Fe_4O_2, 8 HO	Fe_4O_5, 2 HO	
	Fe_4O_3, 6 HO		

Eisenoxydsaccharat.

Nach H. Köhler und H. Hornemann (1) entsteht beim Erhitzen einer alkalischen Lösung von Eisenoxyd (erhalten durch Vermischen gleicher Gewichtsmengen von officineller Eisenchloridlösung und officinellem Zuckersyrup, und Zusatz von Natronlauge bis zur klaren Lösung) ein in Zuckerwasser und in Glycerin leicht löslicher Niederschlag, welchen Dieselben als Eisenoxydhydrat mit 6 Aeq. Wasser betrachten, aber nicht genauer untersucht zu haben scheinen. Bezüglich der Eigenschaften, welche die Lösung zeigt, verweisen wir daher auf die Notiz. Bei 110° getrocknet verliert der Niederschlag seine Löslichkeit.

S. Siebert (2) empfiehlt zur Darstellung von reinem Eisenoxydsaccharat das folgende Verfahren. 2 Th. Eisen werden in etwa 24 Th. Salpetersäure vom specif. Gew. 1,2 gelöst, die filtrirte Lösung in gelinder Wärme auf 15 Th. verdunstet, die vollständig erkaltete Lösung mit 12 Th. gepulvertem Zucker und, nach der Auflösung desselben, mit einer Lösung von 12 Th. Zucker in 12 Th. Ammoniakflüssigkeit von 20 pC. bis zur alkalischen Reaction versetzt. Die dunkelbraune Anfangs gallertige Mischung klärt sich nach 24stündigem Stehen; man versetzt sie dann mit dem 4- bis 5fachen Volum Weingeist, sammelt den gelbbraunen flockigen Niederschlag, wascht ihn mit Weingeist, preſst zwischen Filtrirpapier, zerreibt die noch feuchte Masse mit dem gleichen Gewicht gepulverten Zuckers, läſst die Mischung (3) in gelinder Wärme trocknen (hierbei wird star-

(1) N. Repert. Pharm. XVIII, 36; Arch. Pharm. [2] CXXXVIII, 6. — (2) Aus Pharm. Centralhalle 1867, Nr. 41 in Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 112; Pharm. J. Trans. [2] XI, 73. — (3) Dieselbe dient als pharmaceutisches Präparat; sie enthält überschüssigen Zucker und 14,28 pC. Eisenoxyd. — H. Köhler empfiehlt (N. Jahrb. Pharm. XXXI, 129; N. Repert. Pharm. XVIII, 345; Arch. Pharm. [2]

Eisenoxydsaccharat.

ker Ammoniakgeruch bemerkbar), zerreibt sodann mit Wasser zum Syrup, fällt nochmals mit Weingeist, prefst den Niederschlag zwischen Filtrirpapier und trocknet ihn bei gewöhnlicher Temperatur. Die so erhaltene Verbindung fand Siebert der Formel $C_{12}H_9O_9$, $2Fe_2O_3 + 6HO$ entsprechend zusammengesetzt. Sie bildet ein dunkelbraunes, geruch- und geschmackloses, in Wasser und verdünntem Weingeist leicht lösliches Pulver; durch Erhitzen verliert sie mit dem Wassergehalt auch ihre Löslichkeit. Die Lösungen werden durch Alkohol, die weingeistige auch durch Aether gefällt; die wässerige scheidet sowohl bei längerem Stehen als durch Kochen alles Eisenoxyd in Verbindung mit Zucker als nicht mehr löslichen Niederschlag ab. Alkalien und neutrale Salze zersetzen sie nicht, doch beschleunigen Haloïdsalze die Fällung der wässerigen Lösung. Säuren und saure Salze bewirken, besonders schnell in der Siedehitze, Zersetzung.

Schwefels. Eisenoxydul. Verhalten zu Schwefel.

F. Stolba (1) hat die bei dem Erhitzen von schwefels. Eisenoxydul mit Schwefel (2) stattfindenden Vorgänge näher untersucht. Er schliefst aus den erhaltenen Resultaten, dafs dabei unter Entwickelung von schwefliger Säure znnächst eine höhere Schwefelungsstufe des Eisens gebildet wird, dafs dieses Eisensulfuret ebenfalls unter Entwickelung von schwefliger Säure auf unzersetztes schwefels. Eisenoxydul einwirkt, und dafs der schliefslich bleibende Rückstand eine sehr wechselnde Zusammensetzung hat. Zur Entwickelung von schwefliger Säure nach diesem Verfahren findet Stolba jetzt das Verhältnifs von 1 Th. Schwefel und 4 Th. Eisenvitriol am zweckmäfsigsten.

Schwefeleisen.

Sidot (3) hat nach dem für die Darstellung des krystal-

CXXXIX, 81) das Eisenoxydsaccharat an der Stelle des Eisenoxydhydrats als Gegengift der arsenigen Säure. — (1) J. pr. Chem. CIV, 467. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 122. — (3) Compt. rend. LXVI, 1257; Zeitschr. Chem. 1868, 544; J. pr. Chem. CVI, 319.

Schwefeleisen.

lisirten Schwefelzinks (1) angewandten Verfahren auch krystallisirtes Einfach-Schwefeleisen erhalten. Leitet man trockenen Schwefelwasserstoff über gefälltes Eisenoxyduloxyd, das zum Weifsglühen erhitzt wird, so geht dasselbe unter Entwickelung von Wasser und schwefliger Säure zuerst in geschmolzenes Magneteisen über, welches bei möglichst gesteigerter Temperatur unter Verlust von Schwefel theilweise in Einfach-Schwefeleisen verwandelt wird. Die nach dem Erkalten zerschlagene Röhre zeigt sich in dem nicht erhitzten Theile mit Krystallen, in dem stark erhitzten mit einer geschmolzenen Masse oder einzelnen Tropfen von Schwefeleisen bedeckt. Die schwarzen bis citrongelben Krystalle sind sechsseitige, mit einem Prisma combinirte Doppelpyramiden und gehören nach Friedel's Bestimmung dem hexagonalen System an. Sie sind nicht magnetisch und verhalten sich, da sie durch verdünnte Salzsäure leicht und ohne Abscheidung von Schwefel zersetzt werden, wie Einfach-Schwefeleisen. Die geschmolzene Verbindung ist graugelb, metallglänzend und stark polarmagnetisch; kleine linsenförmige Massen derselben gerathen bei der Annäherung eines Magnets in drehende Bewegung. Von Salzsäure wird sie unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel zersetzt. Sidot legt derselben aus diesem Grunde und nach ihrer Bildung aus dem Oxyde Fe_3O_4 die Formel Fe_3S_4 bei.

Basisches Eisenchlorid.

J. Jeannel (2) machte einige Angaben über lösliches basisches Eisenchlorid. Er empfiehlt zum arzneilichen Gebrauch eine Lösung, welche durch Zerreiben von 1000 Th. frisch gefälltem, schwefelsäurefreiem, ausgeprefstem Eisenoxydhydrat (75 pC. Wasser enthaltend) mit 85 Thl. Salzsäure (specif. Gew. 1,20) und 500 Th. Wasser, zweitägi-

(1) Jahresber. f. 1866, 3. — (2) Compt. rend. LXVI, 799; J. pharm. [4] VII, 106; Zeitschr. Chem. 1868, 526; Chem. Centr. 1869, 128.

Basisches Eisenchlorid. ges Maceriren und schliefsliches Filtriren erhalten wird. Diese Verhältnisse entsprechen einer Verbindung Fe_2Cl_3, $9 Fe_2O_3$. Die dunkelgranatrothe Lösung hinterläfst, auf Tellern bei 50° verdunstet, schwarze Schuppen, welche bis auf 160° erhitzt werden können, ohne sich zu verändern, bei 170° unlöslich werden und sich bei 220° zersetzen. Sie sind leicht löslich in Wasser, schwachem Weingeist und Glycerin. Die adstringirend und säuerlich schmeckenden Lösungen sind haltbar, werden aber durch kleine Mengen von Schwefelsäure und schwefels. Salzen, durch Citronsäure, Weinsäure und selbst durch wenige Tropfen concentrirter Salzsäure oder Salpetersäure gefällt. Sie besitzen in noch höherem Grade als Eisenchlorid die Eigenschaft, Eiweifs zu coaguliren und styptisch zu wirken, ohne (wie Eisenchlorid) in Wunden Schmerzen zu verursachen.

Eisenfluorid. Nach J. Nicklès (1) verbindet sich Eisenfluorid nicht nur mit Fluorkalium, von welchem schon Berzelius (2) zwei Doppelsalze beschrieb, sondern auch mit Fluornatrium und Fluorammonium. Man erhält diese schwer löslichen, leicht krystallisirbaren Verbindungen entweder durch directe Vereinigung des Eisenfluorids mit dem alkalischen Fluormetall, oder durch Doppelzersetzung des letzteren mit einem Eisenoxydsalz. Nicklès fand für das von ihm untersuchte Kaliumdoppelsalz die Formel $2 KFl, Fe_2Fl_3 + HO$, für das Ammoniumdoppelsalz die Formel $2 NH_4Fl, Fe_2Fl_3$. Die Lösungen derselben werden in der Siedehitze unter Abscheidung gelber Flocken zersetzt; mit essigs. Bleioxyd geben sie einen weifsen Niederschlag, der sich beim Erhitzen gelblich färbt, mit salpeters. Bleioxyd einen weifsen, der sich beim Erhitzen wieder löst. Salpeters. Wismuthoxyd giebt nur beim Erwärmen eine weifse milchige Fäl-

(1) J. pharm. [4] VII, 15; Zeitschr. Chem. 1868, 373; Zeitschr. anal. Chem. VII, 480; N. Repert. Pharm. XVII, 471. — (2) L. Gmelin's Handbuch, vierte Aufl., III, 257.

Eisenfluorid.

lung; Ammoniak fällt Eisenoxyd. Schwefelcyankalium röthet die Lösungen erst dann, wenn das Alkali durch eine alkoholische Lösung von Fluorsilicium abgeschieden worden ist. Andererseits wird sowohl die Lösung des Eisensulfocyanids als die des essigs. Eisenoxyds und die violette, durch Vermischen von Eisenchlorid und unterschwefligs. Natron erhaltene Flüssigkeit durch überschüssige alkalische Fluormetalle, am leichtesten durch Fluorkalium unter Bildung der Doppelsalze entfärbt (1). Durch Gerbsäure wird die Lösung des Kaliumdoppelsalzes violett, durch Ferrocyankalium blau gefärbt, wenn kein überschüssiges Fluorkalium zugegen ist. Das Natrium- und Ammoniumdoppelsalz zeigen diese Abweichungen in geringerem Grade; das letztere giebt mit Ferrocyankalium und Gerbsäure blaue Niederschläge. — Nicklès hat ferner Verbindungen des Eisenfluorids mit organischen Basen, insbesondere mit Brucin und Chinin erhalten.

Kobalt. Salpetrigs. Kobaltoxyd-kali.

C. D. Braun (2) zieht aus einer Reihe von Versuchen über das aus neutralen Kobaltlösungen durch salpetrigs. Kali unter Zusatz von Essigsäure gefällte Doppelsalz den Schlufs, dafs die Zusammensetzung dieser Verbindung durch die Formel $3(Co_2O_3, 3NO_3 + 4KO, 4NO_3 + 2HO) + 2(Co_2O_3, HO, 2NO_3 + KO, NO_3 + 3HO)$ auszudrücken ist. Aehnliche Formeln leitet Er auch aus den von Stromeyer (3) und Erdmann (4) gefundenen analytischen Resultaten ab. Den gelben aus neutralen Kobaltlösungen gefällten Niederschlag (5) betrachtet Er als ein Gemenge, entsprechend der Formel:

$$6(Co_2O_3, 3NO_3 + 4KO, 4NO_3 + 2HO) + 2(Co_2O_3, HO, 2NO_3 + KO, NO_3 + 3HO) + 8(Co_2O_3, 2NO_3 + KO, NO_3) + 5(3Co_2O_3, 3NO_3 + 5KO, 5NO_3).$$

(1) Berlinerblau giebt bei dem Erhitzen mit überschüssiger Fluorkaliumlösung einen grauen Niederschlag und eine braune Flüssigkeit. Der Niederschlag bläut sich an der Luft und auch die Lösung setzt ein dem Berlinerblau ähnliches Pulver ab. — (2) Zeitschr. anal. Chem. VII, 313; Zeitschr. Chem. 1869, 305. — (3) Jahresber. f. 1855, 409. — (4) Jahresber. f. 1866, 247. — (5) Jahresber. f. 1866, 248.

Salpetrigs. Kobaltoxydkali.

Alle diese Niederschläge werden durch Natronlauge unter Abscheidung von reinem Kobaltoxydhydrat zersetzt; sie können folglich, nach Braun's Ansicht, kein Kobaltoxydul enthalten. Salpetrigs. Kobaltoxydul scheint sich überhaupt bei der Einwirkung von salpetrigs. Kali auf Kobaltoxydulsalze entweder nicht zu bilden oder sehr unbeständig zu sein. Aus einer neutralen, mit salpetrigs. Kali versetzten Kobaltlösung fällt Kalilauge in der Wärme nur Kobaltoxydulhydrat. Sättigt man die Kobaltlösung vorher mit salpetrigs. Gas und fügt nun allmälig Natronlauge bis zur alkalischen Reaction zu, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und giebt auf Zusatz von Kalilauge einen gelben Niederschlag, mit Natronlauge in der Siedehitze aber eine Fällung von Kobaltoxydhydrat. Vermischt man eine concentrirte neutral reagirende Lösung von salpetrigs. Kali mit einer neutralen Kobaltlösung und erhitzt zum Sieden, so scheidet sich unter reichlicher Entwickelung von Stickoxyd ein dunkelgelber feinkrystallinischer Niederschlag ab, welcher Kobaltoxyd enthält.

Kobaltchlorür.

Für das aus Wasser bei niederer Temperatur krystallisirte Kobaltchlorür bestätigt E. J. Mills (1) die Formel $CoCl_2 + 6 H_2O$. Dasselbe verliert 4 Mol. Wasser über Schwefelsäure, den Rest bei 100° (2).

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Derselbe Chemiker (3) machte Mittheilung über einige Kobaltaminverbindungen. Die Darstellung von reinem Kobalthexaminchlorid (Luteokobaltchlorid) gelingt nach Ihm am leichtesten, indem man Kobaltchlorür mit Salmiak, wässerigem Ammoniak und einem energischen Oxydationsmittel unter Druck (in einer mit Kautschukpfropf verschlossenen Sodawasserflasche) etwa 20 Stunden auf 70° erhitzt. Gleiche Theile (15 Grm.) Kobaltchlorür, Salmiak und übermangans. Kali, mit der 6 fachen Menge starken wässerigen Ammoniaks, geben so eine orangegelbe Flüssig-

(1) In der unter 3) angeführten Abhandlung. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1867, 291. — (3) Phil. Mag. [4] XXXV, 245; J. pr. Chem. CV, 344; Chem. Centr. 1868, 641; Bull. soc. chim. [2] XI, 306.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

keit nebst warzigen Krystallaggregaten des Chlorids und einem reichlichen Niederschlag von höheren Oxyden des Mangans und Kobalts. Man gielst die Flüssigkeit in überschüssige Salzsäure, löst die Krystalle in salzsäurehaltigem heifsem Wasser, mischt diese Lösung der Hauptmenge bei, setzt der Mischung nun ihr doppeltes Volum starker wässeriger Salzsäure zu und überläfst sie 24 Stunden sich selbst. Der hiernach abgeschiedene gelbe Niederschlag von Luteokobaltchlorid wird auf einem Filtrum gesammelt und mit Salzsäure, zuletzt mit Weingeist gewaschen; er beträgt etwa 71 pC. der theoretischen Menge. Ersetzt man das übermangans. Kali durch ein gleiches Gewicht von zweifachchroms. Kali, so werden nahe an 80 pC. erhalten. Als Oxydationsmittel eignen sich ferner Mangansuperoxyd, Kobaltoxyd und Jod oder Brom (1). Kobaltoxyd geht fast vollständig in Luteokobaltchlorid über, wenn es in der angegebenen Weise mit vielem Salmiak und starkem Ammoniak erhitzt wird. Versetzt man eine concentrirte Lösung von Kobaltchlorür mit etwas mehr verdünntem Ammoniak, als zur Lösung erforderlich ist, und fügt dann allmälig Brom oder Jod in kleinen Mengen und zuletzt ein beträchtliches Volum einer Mischung gleicher Theile Weingeist und wässeriger Salzsäure zu, so scheidet sich fast reines Luteokobaltchlorid ab. Auch eine Mischung der Lösungen von Kobaltchlorür und Salmiak mit Ammoniak und festem Chlorkalk giebt nach längerem Stehen mit Salzsäure einen gelben Niederschlag. Beim Kochen von Purpureokobaltchlorid mit wässerigem Ammoniak bilden sich dagegen nur so geringe Mengen von Luteokobaltchlorid, dafs sich dieses Verhalten zur Darstellung des letzteren nicht eignet. — Purpureokobaltchlorid ändert sein Gewicht nicht, wenn es im

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1867, 294. — Passende Verhältnisse für die Anwendung des Mangansuperoxyds sind : 1 Th. krystallisirtes Kobaltchlorür, 1 Th. Braunstein, 2 Th. Salmiak und 4,4 Th. wässeriges Ammoniak.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Ammoniakstrom auf 87° erhitzt wird. Hieraus und aus einigen Gewichtsbestimmungen schliefst Mills, dafs die Bildung des Luteokobaltchlorids nicht auf einer einfachen Addition von Ammoniak zu Purpureokobaltchlorid beruht. Er stellte ferner fest, dafs beim Erhitzen von Purpureokobaltchlorid mit Wasser und Aethylamin, Anilin oder Pyridin (statt mit Ammoniak) neben den anderen Zersetzungsproducten doch nur das gewöhnliche Luteokobaltchlorid entsteht, was beweist, dafs sich dasselbe auf Kosten, nicht des freien, sondern des aus dem Purpureokobaltchlorid austretenden Ammoniaks bildet. — Durch Wasser wird das Luteokobaltchlorid leicht zersetzt, wenn man es mit demselben in geschlossenen Röhren auf 70 bis 80° erhitzt (die Glasröhren werden dabei stark angegriffen). Die Flüssigkeit entfärbt sich unter Bildung eines schwarzen Niederschlages, welcher weder Oxydhydrat, noch Oxyduloxyd (Co_3O_4), sondern ein (mit viel Kieselsäure gemengtes) niedrigeres, der Formel Co_4O_5 annähernd entsprechendes Oxyd ist (die Analyse ergab Co 58,88; O 19,24; SiO_2 13,61; H_2O 8,27 pC.); in der Flüssigkeit bleibt Kobaltchlorür, Ammoniak, etwa zur Hälfte frei und zur Hälfte als Chlorammonium, sowie eine kleine Menge von Salpetersäure gelöst. — Zur Darstellung der Kobaltpentaminchloride empfiehlt Mills die folgenden Verfahrungsweisen. Kobalt-β-pentaminchlorid (Purpureokobaltchlorid). Man löst 5 Th. krystallisirtes Kobaltchlorür und 5 Th. Salmiak in 100 Th. Wasser, mischt die abgekühlte Lösung mit 22 Th. starkem wässerigem Ammoniak und 2 Th. Chlorkalk[1], setzt die Mischung 24 Stunden der Luft aus, kocht alsdann mit einem grofsen Ueberschufs von Salzsäure und überläfst der Krystallisation. Die saure Mutterlauge dient bei der nächsten Darstellung zur Fällung; sie enthält nach öfterem Gebrauch eine geringe Menge Luteokobaltchlorid und etwas mehr Kobaltchlorür. Mit Wasser erhitzt zerfällt das Purpureokobaltchlorid in ganz analoger Weise wie Luteokobaltchlorid, aber wegen

seiner geringeren Löslichkeit in ammoniakalischer Salmiaklösung langsamer und weniger vollständig. — Kobalt-α-pentaminchlorid (Roseokobaltchlorid) wird vollkommen rein und frei von Purpureochlorid in folgender Weise erhalten. Man verdünnt eine wässerige Lösung von 5 Grm. krystallisirtem Kobaltchlorür auf 90 CC. und vermischt sie mit 27,5 CC. starkem Ammoniak und 2,5 Grm. übermangans. Kali, in 100 CC. Wasser gelöst, wobei die Temperatur der Flüssigkeiten vor der Vermischung 18° nicht übersteigen soll. Nach 24stündigem Aussetzen an die Luft filtrirt man von dem Manganniederschlage ab, neutralisirt mit verdünnter Salzsäure, fällt mit einer kalten Mischung von 3 Vol. Salzsäure und $^1/_3$ Vol. Weingeist und wascht das Salz zuerst mit derselben Flüssigkeit und hierauf mit Alkohol aus. Das so erhaltene Präparat entspricht im lufttrockenen Zustande der Formel $5\,NH_3, CoCl_3 + H_2O$; es ist von Purpureokobaltchlorid ganz frei, geht aber beim Erhitzen der Lösung mit einer Spur Salzsäure sogleich in dasselbe über. Die Lösung des reinen Roseokobaltchlorids wird weder durch Jodkalium noch durch neutrales chroms. Kali gefällt, zweifach-chroms. Kali giebt einen ziegelrothen Niederschlag.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Die Zersetzung der Kobaltaminchloride durch Wasser hat Mills eingehend untersucht. Er nimmt an, dafs dieselbe in zwei Phasen erfolgt, indem ein Theil der Verbindung zuerst in Kobaltchlorür, freies Chlor und Ammoniak (welche beiden sich mit Wasser zu Stickstoff, Chlorammonium und wenig Salpetersäure umsetzen) zerfällt und das Kobaltchlorür alsdann auf einen anderen Theil der Verbindung einwirkt. Beide Phasen entsprechen den Gleichungen :

Für Purpureokobaltchlorid :

Ia. $2(CoCl_3, 5\,NH_3) = 2\,CoCl_2 + 10\,NH_3 + Cl_2$.

IIa. $2\,CoCl_2 + 2(CoCl_3, 5\,NH_3) + (5 + n)H_2O = (Co_4O_5, nH_2O) + 10\,NH_4Cl$.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Für Luteokobaltchlorid :

Ib. $2(GoCl_3, 6NH_3) = 2GoCl_2 + 12NH_3 + Cl_2$.

IIb. $2GoCl_2 + 2(GoCl_3, 6NH_3) + (5 + n)H_2\Theta = (Go_4\Theta_5, nH_2\Theta) + 10NH_4Cl + 2NH_3$.

Ein Theil des Kobaltchlorürs bleibt als Ueberschufs in der Lösung zurück, bei Luteokobaltchlorid wahrscheinlich auch eine gewisse Menge der Atomgruppe $2GoCl_2 + 2(GoCl_3, 6NH_3)$. — Mills hat diese Betrachtungsweise durch einige Versuche über die Einwirkung des Kobaltchlorürs auf Purpureo- und Luteokobaltchlorid wahrscheinlich gemacht. Beide Kobaltamine zersetzen sich, wenn sie mit Kobaltchlorür und Wasser erhitzt werden, unter Bildung von Niederschlägen, die bei Anwendung der den unten angegebenen Gleichungen entsprechenden Verhältnisse und wenn das Erhitzen unter Druck geschieht, alles Kobalt enthalten und ärmer an Sauerstoff sind als das Sequioxyd, jedoch bei Mill's Versuchen (in Folge späterer Oxydation, wie Derselbe annimmt) stets mehr Sauerstoff enthielten als das Oxyd $Go_4\Theta_5$ oder $Go_5\Theta_6$. Die Bedingungen, unter welchen die Flüssigkeit bei der Reaction neutral bleibt, sind für Purpureokobaltchlorid durch Gleichung IIa, für Luteokobaltchlorid durch die Gleichung $3GoCl_2 + 2(GoCl_3, 6NH_3) + (6 + n)H_2\Theta = G_5\Theta_6, nH_2\Theta + 12NH_4Cl$ gegeben. In Bezug auf die Einzelnheiten der Versuche und Mill's theoretische Entwickelungen verweisen wir auf die Abhandlung. Die starke Corrosion des Glases, welche bei dem Erhitzen der Kobaltaminchloride mit Ammoniak und Wasser unter Druck erfolgt, leitet Mills von den vorübergehend gebildeten Hydraten $GoCl_{3-n}, (H\Theta)n, 5NH_3$ und $GoCl_{3-n}, (H\Theta)_n, 6NH_3$ ab. Wässeriges Ammoniak wirkt beim Erhitzen für sich oder mit den Niederschlägen nicht auf Glas ein, Kobaltoxyd mit Salmiaklösung (wobei Kobaltchlorür entsteht) nur wenig. — Mills schliefst endlich aus der Bildungsweise und den Zersetzungsproducten der Kobaltamine, dafs die bisher für dieselbe angenommene Formel $GoCl_3, nNH_3$ zu verdoppeln ist.

Kupfer.

A. Commaille (1) hat die Beobachtung gemacht, dafs Kupferoxyd in alkalischer Lösung durch Glucose zu Metall reducirt werden kann. Fällt man eine sehr verdünnte Lösung von schwefels. Kupferoxyd mit überschüssigem Kali, setzt nun der Mischung eine Lösung von Invertzucker zu und erhitzt nach erfolgter Lösung die Flüssigkeit zum Sieden, so entsteht zuerst ein Niederschlag von Kupferoxydul; filtrirt man nach einigen Augenblicken und erhitzt abermals, so fällt jetzt ein durch Salzsäure zerlegbares Gemenge von Kupfer und Kupferoxydul, zuletzt aber reines Kupfer. Wird die schwefels. Lösung des Invertzuckers vorläufig neutralisirt, so besteht der Niederschlag nur aus metallischem Kupfer. — In weinsäurehaltigen Flüssigkeiten erfolgt, wie bekannt, diese Reduction zu Metall nicht. — F. Stolba (2) benutzt dasselbe Verhalten zur Darstellung von feinzertheiltem Kupfer in folgender Weise. Man versetzt eine klare ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd mit der erforderlichen Menge von Traubenzucker, hierauf mit Aetzkali oder -natron bis zur Bildung eines bleibenden Niederschlags und erhitzt das Ganze zum Kochen, das man etwa 10 Minuten unterhält. Das anfänglich gebildete Kupferoxydul wird hierdurch vollständig zu Metall reducirt, welches theilweise das Gefäfs als spiegelnde Schichte überzieht. Man giefst die klare Flüssigkeit ab, säuert den Rest zur Erleichterung des Filtrirens mit Schwefelsäure schwach an und trocknet den ausgewaschenen und ausgeprefsten Niederschlag rasch in der Wärme. Das so erhaltene trockene Kupfer zeigt nur geringe Neigung zur Oxydation.

Kupfer-Zinnlegirungen.

A. Riche (3) hat in einer vorläufigen Mittheilung über einige Eigenschaften der Kupfer-Zinnlegirungen berichtet.

(1) J. pharm. [4] VIII, 18; Zeitschr. Chem. 1868, 719; Chem. News XVIII, 180. — (2) Dingl. pol. J. CXC, 495; Chem. Centr. 1869, 640; Bull. soc. chim. [2] XII, 77. — (3) Compt. rend. LXVII, 1138; Zeitschr. Chem. 1869, 316.

Kupfer-Zinnlegirungen.

Die mit den gepulverten Legirungen ausgeführten Bestimmungen des specif. Gewichts ergaben die folgenden mittleren Werthe :

Formel	Zusammensetzung *in 100 Th.* Sn	Cu	Spec. Gewicht *Gefunden*	*Berechnet*	Differenz
Sn_5Cu	90,27	9,73	7,28	7,43	— 0,15
Sn_4Cu	88,16	11,84	7,31	7,46	— 0,15
Sn_3Cu	84,79	15,21	7,44	7,50	— 0,06
Sn_2Cu	78,79	21,21	7,83	7,58	+ 0,25
$SnCu$	65,01	34,99	7,90	7,79	+ 0,11
Sn_2Cu_3	55,33	44,67	8,06	7,93	+ 0,13
$SnCu_2$	48,16	51,84	8,15	8,04	+ 0,11
$SnCu_3$	38,21	61,79	8,91	8,21	+ 0,70
$SnCu_4$	31,72	68,28	8,77	8,32	+ 0,45
$SnCu_5$	27,09	72,91	8,62	8,40	+ 0,22
$SnCu_6$	23,69	76,31	8,65	8,46	+ 0,19
$SnCu_7$	20,98	79,02	8,72	8,50	+ 0,22
$SnCu_8$	18,85	81,15	8,84	8,54	+ 0,30
$SnCu_{10}$	15,67	84,33	8,87	8,60	+ 0,27
$SnCu_{15}$	11,00	89,00	8,84	8,69	+ 0,15

Die Legirung $SnCu_3$, welche das höchste specif. Gewicht hat, unterscheidet sich von den übrigen auch durch ihre Eigenschaften. Sie ist brüchig, läſst sich zerstoſsen und erscheint dann in krystallinischen bläulichen Körnern, welche im Ansehen mit Zinn und Kupfer Nichts gemein haben. — Nur die Legirungen $SnCu_3$ und $SnCu_4$ bleiben beim Erstarren homogen, alle übrigen zerfallen, wiewohl in geringerem Grade als die Silber-Kupferlegirungen, in verschiedene Legirungen, von welchen die leichter schmelzbare reicher an Zinn ist. Der mit einem thermoelectrischen Pyrometer bestimmte Erstarrungspunkt der Legirungen $SnCu_3$ und $SnCu_4$ liegt zwischen der Schmelztemperatur des Antimons und der Siedetemperatur des Cadmiums.

Quecksilber. Quecksilberchlorür.

Debray (1) hat gefunden, daſs Goldblech in dem auf

(1) Compt. rend. LXVI, 1339; Instit. 1868, 210; Zeitschr. Chem. 1868, 543; J. pr. Chem. CVII, 254; Sill. Am. J. [2] XLVI, 398.

Quecksilberchlorür.

440° erhitzten Dampf des Quecksilberchlorürs seinen Glanz und seine Dehnbarkeit bewahrt, während es im Dampf des Quecksilberjodids, bei der Temperatur, bei welcher dieses der Dissociation unterliegt (1), gebleicht und zerreiblich wird. Debray schliefst hieraus, dafs das Quecksilberchlorür bei 440° [bei welcher Temperatur Deville und Troost dessen Dampfdichte bestimmten (2)] nicht in Quecksilber und Quecksilberchlorid zerfällt und dafs daher seine (für die Formel Hg_2Cl_2) abnorme Dampfdichte nicht auf einer Spaltung beruht. — Es ist jedoch daran zu erinnern, dafs Odling und Erlenmeyer bei demselben oder analogen Versuchen zu dem entgegengesetzten Resultat kamen (3).

Silber.

Gräger (4) empfiehlt zur Darstellung von reinem Silber, die ammoniakalische Lösung des Chlorsilbers durch überschüssiges Zink zu reduciren (was bei Mengen von 125 Grm. nur wenige Stunden erfordere), das reducirte Metall zuerst sorgfältig mit Wasser zu waschen, dann mit concentrirter Salzsäure zu digeriren, bis die dunkelgraue Farbe desselben in ein schmutziges Weifs übergegangen ist, und hierauf mit Wasser, dann mit Ammoniak und nochmals mit Wasser auszuwaschen. Auch aus kupferhaltigen ammoniakalischen Silberlösungen läfst sich nach Gräger (fast) reines Silber abscheiden, wenn man eine zur Fällung der ganzen Menge des Silbers unzureichende Menge Zink anwendet. Kupfer wird unter gleichen Bedingungen langsamer als Silber, und so lange Silber in Lösung vorhanden ist fast nicht reducirt.

A. Christomanos (5) hat einige Erfahrungen über die Destillation des Silbers (6) mitgetheilt. Von kupferhaltigem

(1) Jahresber. f. 1866, 41. — (2) Jahresber. f. 1857, 11. — (3) Jahresber. f. 1864, 280. — (4) N. Jahrb. Pharm. XXIX, 9; Zeitschr. anal. Chem. VIII, 64. — (5) Zeitschr. anal. Chem. VII, 299; Zeitschr. Chem. 1869, 310. — (6) Jahresber. f. 1867, 310.

Silber. Silber destillirt ein Theil des Kupfers mit dem Silber, während silberhaltiges Kupfer (das Kupfer zum gröfsten Theil oxydirt) in der Kalkretorte zurückbleibt. Blei wird früher als das Silber verflüchtigt, oder oxydirt. — Das destillirte Silber ist blendend weifs, vom specif. Gew. 10,575 und weicher als legirtes Silber, von welchem es geritzt wird. Vollkommen reines Silber ist in sehr dünner Schicht mit bläulich-grüner, in etwas dickerer mit gelber bis gelbbrauner Farbe durchsichtig. Man erhält solche Ueberzüge, indem man das Metall in einer heifsen Cyankaliumlösung auflöst und in die noch 60 bis 70° warme Lösung eine etwas stärker erhitzte Glasröhre eintaucht. In einer Röhre mit so dargestelltem sehr dünnem Silberüberzug verpufft Chlorknallgas im Sonnenlichte sogleich, bei dickerem Beleg erfolgt die Verbindung erst nach einigen Stunden ohne Explosion.

Platin. Platin-Bleilegirung. H. Sainte-Claire Deville (1) beobachtete, dafs eine Legirung von Blei und Platin, von letzterem Metall nur wenig enthaltend, nach mehrjähriger Aufbewahrung an der Luft vollständig zu einem Gemenge von kohlens. Bleioxyd und metallischem Platin zerfallen war.

Chlorjodplatin. *Chlorjodplatin*, $PtCl_2J_2$, bildet sich nach H. Kämmerer (2), wenn Platin mit so viel Jod, als zur Bildung von Platinjodid erforderlich wäre, in Königswasser gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade verdampft wird, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, worauf es bei dem Erkalten über Schwefelsäure in grofsen ziegelrothen Säulen krystallisirt, die schon unter 100° zu einer leichtbeweglichen rothen, bei längerem Erwärmen nach Chlorjod riechenden Flüssigkeit schmelzen und an der Luft zerfliefsen. Die wässerige Lösung giebt mit Chlorkalium und Chlorammonium Niederschläge von Kalium- und Ammoniumplatinchlorid, während Jodkalium und Jodammonium in Lö-

(1) Compt. rend. LXIV, 1098 (1867). — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 329; Bull. soc. chim. [2] XI, 411.

sung bleiben. Durch Jodkalium wird sie tiefroth gefärbt und durch Einfach-Chlorjod nach der Gleichung $PtCl_2J_2 + 2 JCl = PtCl_4 + 4 J$ unter Bildung von Platinchlorid und freiem Jod zersetzt.

Doppelsalze des Platinchlorids und Platinbromids.

H. Topsöe (1) hat einige Doppelsalze des Platinchlorids und -bromids untersucht. Die ersteren (theilweise schon von Bonsdorff (2) beschriebenen) erhielt Er durch Eintragen gewogener Mengen der Oxyde oder kohlens. Salze in die Lösung des salzs. Platinchlorids ($PtCl_4$, $2 HCl + 6 H_2O$) und Verdunsten dieser Auflösung über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. *Baryumplatinchlorid*, $PtCl_4$, $BaCl_2 + 4 H_2O$, krystallisirt in monoklinometrischen Prismen von der Combination $\infty P \infty . 0 P . \infty P . P$, zuweilen durch Vorherrschen des Orthopinakoids tafelförmig, mit dem Axenverhältnifs a (Klinodiagonale) : b : c (Hauptaxe) = 0,948 : 1 : 1,48 und dem spitzen Axenwinkel = 77°40. *Calciumplatinchlorid*, $PtCl_4, CaCl_2 + 9 H_2O$, bildet hellgelbe, warzige oder blätterige, etwas zerfliefsliche Krystalle. *Bleiplatinchlorid* (3), $PtCl_4$, $PbCl_2 + 3 H_2O$, krystallisirt in harten hellgelben Würfeln; es wird durch viel heifses Wasser unter Abscheidung von Chlorblei zersetzt. Die Doppelsalze der Magnesiareihe haben die allgemeine Formel $PtCl_4$, $MCl_2 + 6 H_2O$. Sie sind sehr leicht löslich, das Kupfersalz selbst zerfliefslich, krystallisiren aber gleichwohl mit Leichtigkeit. Die mehr oder weniger gelb gefärbten Krystalle sind Combinationen eines Rhomboëders erster Ordnung mit einem gewöhnlich vorwiegenden Prisma zweiter Ordnung; sie zeigen zuweilen monoklinometrischen oder auch tetragonalen Habitus. Topsöe beschreibt die folgenden :

(1) Oversigt over det Kongelige danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1868, 123; im Auszug Résumé du Bulletin de la société royale danoise des sciences pour l'année 1868; N. Arch. ph. nat. XXXV, 58. — (2) Pogg. Ann. XVII, 250. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1867, 320.

Doppelsalze des Platinchlorids und Platinbromids.

	Werth der Axe c (a = 1)	Endkantenwinkel d. Grundrhomboëders
$PtCl_4$, $MgCl_2 + 6 H_2O$	0,5169	127°17′
$PtCl_4$, $MnCl_2 + 6 H_2O$	0,5310	126°10′
$PtCl_4$, $FeCl_2 + 6 H_2O$	0,5144	127°30′
$PtCl_4$, $NiCl_2 + 6 H_2O$	0,5162	127°22′
$PtCl_4$, $CoCl_2 + 6 H_2O$	0,5140	127°32′
$PtCl_4$, $ZnCl_2 + 6 H_2O$	0,5169	127°18′
$PtCl_4$, $CdCl_2 + 6 H_2O$	0,5285	126°46′
$PtCl_4$, $CuCl_2 + 6 H_2O$	0,5219	126°58′.

Das Magnesia- und Mangansalz krystallisiren nur oberhalb 20° in dieser Form, bei niedrigerer Temperatur dagegen mit 12 Mol. Wasser in unregelmäfsig ausgebildeten Combinationen zweier Rhomboëder mit einem Prisma zweiter Ordnung; diese beiden Salze sind ebenfalls isomorph.

	Axe c	Endkantenwinkel
$PtCl_4$, $MgCl_2 + 12 H_2O$	0,7057	113°40′
$PtCl_4$, $MnCl_2 + 12 H_2O$	0,7073	113°34′.

Saures Platinbromid, $PtBr_4$, $2 HBr + 9 H_2O$, erhielt Topsöe durch Auflösen von Platinschwamm in einer Mischung von Salpetersäure und überschüssigem Bromwasserstoff und Verdampfen der Lösung über Aetzkalk in carmoisinrothen, durchsichtigen, sehr zerfliefslichen Prismen, die einem klinometrischen System anzugehören scheinen. Bei 100° schmelzen sie, entwickeln Wasser, Bromwasserstoff und Brom, und hinterlassen schliefslich eine feste Masse von Platinbromür, $PtBr_2$, und unzersetztem saurem Platinbromid. Neutrales Bromid läfst sich auf diesem Wege nicht erhalten. Zur Darstellung des Bromürs erhitzt man das saure Bromid auf 200°, bis es in eine feste gelbe Masse verwandelt ist, und laugt diese mit kochendem Wasser aus, wo das Bromür als grünbraunes, in Wasser unlösliches, in Bromwasserstoff und Bromkalium ziemlich leicht lösliches Pulver zurückbleibt. Dasselbe widersteht einer Temperatur von 240° kurze Zeit, zersetzt sich aber theilweise schon bei längerem Erhitzen auf 200°. *Bromsalpetrigs. Platinbromid*, $PtBr_4$, $2 NOBr$, bildet sich, wenn

Doppelsalze des Platinchlorids und Platinbromids.

Platin mit einer Mischung von Bromwasserstoff und überschüssiger Salpetersäure behandelt wird. Es scheidet sich als dunkelbraunes, metallglänzendes, aus mikroscopischen Würfeln bestehendes Pulver ab, das an der Luft unter Entwickelung von bromsalpetriger Säure zerfließt und durch Wasser unter Entwickelung von Untersalpetersäuredämpfen zersetzt wird (1). *Ammoniumplatinbromid*, $PtBr_4$, $2NH_4Br$, wird durch Fällung als krystallinisches orangefarbenes Pulver erhalten, das in 200 Thl. Wasser gelöst durch Verdunstung große glänzende carmoisinrothe Cubooctaëder liefert. *Natriumplatinbromid*, $PtBr_4$, $2NaBr + 6H_2\Theta$, krystallisirt in unregelmäßig ausgebildeten, meist tafelförmig entwickelten triklinometrischen Prismen und ist mit der von Marignac (2) beschriebenen Chlorverbindung isomorph. — Die folgenden Doppelsalze wurden durch Sättigen des sauren Platinbromids mit dem entsprechenden kohlens. Salze erhalten. *Baryumplatinbromid* und *Strontiumplatinbromid* bilden carmoisinrothe blätterige, etwas zerfließliche und wegen ungenügender Ausbildung nicht meßbare Krystalle. Sie haben die Formel $PtBr_4$, $MBr_2 + 10H_2\Theta$ und scheinen isomorph zu sein. *Bleiplatinbromid*, $PtBr_4$, $PbBr_2$, krystallisirt in glänzenden rothbraunen Körnern; es ist in wenig Wasser leicht löslich, wird aber durch größere Mengen desselben theilweise, unter Abscheidung von Bromblei, zersetzt. *Kupferplatinbromid*, $PtBr_4$, $CuBr_2 + 8H_2\Theta$, bildet große tafelförmige, scheinbar rhombische, zerfließliche Krystalle. *Nickelplatinchlorid*, $PtBr_4$, $NiBr_2 + 6H_2\Theta$, schießt in bräunlich-grünen Combinationen eines Rhomboëders mit einem Prisma zweiter Ordnung an (Axenver-

(1) Für die analoge Chlorverbindung hat Weber die Formel $PtCl_2$, $NO_2Cl + HO$ aufgestellt (Jahresber. f. 1867, 319, woselbst NO_2Cl statt NO_3Cl zu lesen ist). Wie Topsöe mittheilt ist jedoch diese Verbindung nach einer im Jahre 1865 ausgeführten Untersuchung von Jorgensen (Videnskabernes Selskabs Skrifter [5] VI, 8) mit der Formel $PtCl_4$, $2N\Theta Cl$ ebenfalls wasserfrei. — (2) Jahresber. f. 1855, 421.

Doppelsalze des Platinchloride und Platinbromids.

hältnifs a : c = 1 : 0,5136; Endkantenwinkel = 127°34') und ist mit dem Chlordoppelsalz isomorph. Die Krystalle sind etwas zerfliefslich. Die Doppelsalze des *Magnesiums, Mangans, Zinks* und *Kobalts* haben die allgemeine Formel $PtBr_4$, $MBr_2 + 12 H_2O$. Sie sind sehr löslich, krystallisiren aber leicht in unregelmäfsig ausgebildeten rhomboëdrischen Combinationen, welche mit denen der entsprechenden Chlorverbindungen von gleichem Wassergehalt übereinstimmen.

	Werth der Axe c des Rhomboëders (a = 1)	Endkantenwinkel des Rhomboëders
$PtBr_4$, $MgBr_2 + 12 H_2O$	0,6974	114°12'
$PtBr_4$, $MnBr_2 + 12 H_2O$	0,7025	113°53'
$PtBr_4$, $ZnBr_2 + 12 H_2O$	0,6989	114° 6'
$PtBr_4$, $CoBr_2 + 12 H_2O$	0,6979	114°10'.

Gleichen Wassergehalt hat auch das *Kalkdoppelsalz*, $PtBr_4$, $CaBr_2 + 12 H_2O$, das in kleinen carmoisinrothen, zu Messungen nicht geeigneten Krystallen anschiefst. — Nach diesen Resultaten sind die Doppelsalze des Platinchlorids sowohl mit denen des Platinbromids als auch mit den von Marignac (1) untersuchten Doppelfluoriden des Zinns, Titans, Zirkoniums und Siliciums und, nach Untersuchungen von Jorgensen (2), welche Topsöe anführt, auch mit den Doppelsalzen des Zinnchlorids isomorph. Topsöe sieht hierin einen genügenden Grund, das Platin (und vielleicht einige der verwandten Metalle) als der Gruppe des Siliciums und Zinns angehörig zu betrachten.

(1) Jahresber. f. 1859, 106; f. 1860, 134. — (2) Jorgensen, über Dessen Untersuchung uns keine Quelle vorliegt, stellte für die folgenden Doppelsalze die Zusammensetzung und rhomboëdrische Krystallform fest:

	Endkantenwinkel des Rhomboëders
$SnCl_4$, $MgCl_2 + 6 H_2O$	128°
$SnCl_4$, $MnCl_2 + 6 H_2O$	127° 7'
$SnCl_4$, $NiCl_2 + 6 H_2O$	128°17'
$SnCl_4$, $CoCl_2 + 6 H_2O$	127°50'.

Diplatincarbonyltetrachlorid.

Die S. 174 erwähnte flüchtige Platinverbindung, welche Schützenberger gelegentlich Seiner Versuche über die Darstellung von Chlorkohlenoxyd beobachtete, wird nach Demselben (1) am besten erhalten, indem man eine 1 Meter lange schwer schmelzbare Glasröhre an einem Ende auf eine Länge von 0,4 Meter mit Platinschwamm füllt und das andere Ende in einen langhalsigen tubulirten Kolben münden läfst, in dessen Tubulus eine gebogene, durch Wasser gesperrte Glasröhre eingesetzt ist. Erhitzt man den mit Platin gefüllten Röhrentheil zum schwachen Dunkelrothglühen, während ein trockenes Gemenge von Chlor und überschüssigem Kohlenoxyd durchgeleitet wird, so gelingt es leicht, alles oder fast alles Platin zu verflüchtigen. Das sublimirte gelbe Pulver, das sogleich in trockene Glasgefäfse zu verschliefsen ist, scheint nach der Temperatur und den anderen Bedingungen der Darstellung verschiedene Verbindungen zu enthalten, da der Schmelzpunkt desselben von 130° bis 150° schwanken kann. Es löst sich in der Wärme leicht in Carbonperchlorid und scheidet sich beim Erkalten in glänzenden Nadeln wieder ab. Rasch und stark erhitzt zerfällt es unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Chlorkohlenoxyd und Hinterlassung von Platin. Da die Zersetzungstemperatur der neuen Verbindung derjenigen sehr nahe liegt, bei welcher sie sich verflüchtigt, so gelingt die Destillation nur bei mäfsigem Erhitzen in einem Gasstrom. An feuchter Luft schwärzt sich die Verbindung, durch Wasser wird sie augenblicklich zersetzt, indem Kohlensäure und Kohlenoxyd unter Aufbrausen entweichen; die Flüssigkeit enthält Salzsäure (Oxalsäure und Ameisensäure waren in derselben nicht nachzuweisen) und fein zertheiltes schwarzes Platin (mit einem

(1) Compt. rend. LXVI, 666; Ann. chim. phys. [4] XV, 100; Bull. soc. chim. [2] X, 188; J. pharm. [4] IX, 218; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 321; J. pr. Chem. CVII, 126; Chem. Centr. 1869, 628; Sill. Am. J. [2] XLVII, 428.

geringen, 2 bis 3 pC. betragenden Chlorgehalt), das noch unter der Glühhitze, zuweilen unter Erglühen, in dichtes graues Metall übergeht. Nach der Analyse der durch Umkrystallisiren gereinigten, in einem Strom von trockener Luft bei 50° getrockneten Verbindung legt Schützenberger derselben die Formel $(CO)_3Pt_2Cl_4$ bei (die vielleicht in $COPtCl_2 + C_2O_2PtCl_2$ zu zerlegen sei) und bezeichnet sie als *Diplatincarbonyltetrachlorid*.

Ammoniakalische Platinverbindungen.

J. Thomsen (1) hat eine Klasse von Doppelsalzen des Platinchlorürammoniaks entdeckt, welche mit den von Buckton (2) beschriebenen in der Zusammensetzung übereinstimmen, in ihren Eigenschaften aber von denselben verschieden sind. Sie bilden sich, wenn eine Lösung von Platinchlorürammoniak (3) oder auch von Platinchlorür mit der ammoniakalischen Lösung eines Metallsalzes gefällt wird, sind sämmtlich (meistens in langen Prismen) krystallisirbar und in der Regel gefärbt (das Kupfersalz violett, das Nickelsalz graugelb, das Cadmiumsalz orange, das Zinksalz rothgelb und das Silbersalz hellrosenfarben). Sie widerstehen, mit Ausnahme des Silbersalzes, einer Temperatur von 120°, zersetzen sich aber bei stärkerem Erhitzen unter Entwickelung von Chlorammonium, Salzsäure und Stickstoff, indem sie einen Rückstand von Platin und Metallchlorid lassen. In Wasser und Ammoniak sind sie unlöslich oder fast unlöslich, leichtlöslich dagegen in Salzsäure, wodurch sie sich von den Buckton'schen Verbindungen unterscheiden, die sich in Wasser leicht, in Salzsäure nur schwierig lösen. — Das Kupfersalz dieser Reihe wurde schon von Millon und Commaille (4) durch Zusatz von Platinchlorid zu einer concentrirten ammoniakalischen

(1) Oversigt over det Kongelige danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger 1867, 225; im Ausz. Résumé du Bull. de la société royale danoise des sciences pour l'année 1867, 42. — (2) Jahresber. f. 1852, 425. — (3) Eine Lösung von Platinchlorürammoniak erhält man nach Thomsen am einfachsten, indem man in einer neutralen Lösung von Platinchlorid Kupferchlorür auflöst und das Kupfer durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak abscheidet. — (4) Jahresber. f. 1863, 289.

Ammoniakalische Platinverbindungen.

Lösung von Kupferchlorür erhalten und als CuCl, PtCl, N_2H_6 betrachtet. Neutralisirt man die salzs. Lösung desselben mit Ammoniak, so wird alles Kupfer als Oxychlorid gefällt und die mit Salzsäure gesättigte Lösung giebt dann durch Verdunsten Platinchlorürammoniak. Behandelt man das in Wasser vertheilte Salz mit einer ungenügenden Menge von Schwefelwasserstoff, so wird die Flüssigkeit durch freies Ammoniak stark alkalisch und giebt, von dem Schwefelkupfer abfiltrirt und mit Salzsäure neutralisirt, ebenfalls krystallisirtes Platinchlorürammoniak. Aus diesem Verhalten und aus der Bildungsweise leitet Thomsen für das Kupfersalz die Formel PtCl, NH_3HCl, NH_2Cu ab. Die Beziehungen der neuen Verbindungen zu den verwandten erschliefst Er aus Folgendem. Eine Lösung des Chlorids der ersten Reiset'schen Base, NH_3HCl, NH_2Pt (1), giebt mit einer sauren Lösung von Kupferchlorid eine Fällung des Salzes von Buckton, mit einer sauren Lösung von Platinchlorür das grüne Magnus'sche Salz. Dem Buckton'schen Salz legt Thomsen daher die Formel CuCl, NH_3HCl, NH_2Pt bei, dem Salz von Magnus die Formel PtCl, NH_3HCl, NH_2Pt. Das letztere ist, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, intermediär zwischen den Salzen von Buckton und Thomsen.

Salze von Buckton :

RCl, NH_3HCl, NH_2Pt. Löslich in Wasser, unlöslich in Salzsäure.

Salz von Magnus :

PtCl, NH_3HCl, NH_2Pt. Unlöslich in Wasser, unlöslich in Salzsäure.

Salze von Thomsen :

PtCl, NH_3HCl, NH_2R. Unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure.

Die allgemeine Formel aller dieser Verbindungen ist demnach RCl, NH_3HCl, NH_2Q, in welcher R oder Q oder auch beide Platin bezeichnen.

(1) Das Chlorid der ersten Reiset'schen Base bildet sich nach einer Beobachtung von Thomsen auch, unter Abscheidung von Schwefel, wenn das Chlorid der Gros'schen Base, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff vollständig zersetzt wird.

Verarbeitung der Platinrückstände

R. Bunsen (1) hat eine Methode zur Verarbeitung derjenigen Platinrückstände beschrieben, welche (in den russischen Münzstätten) erhalten werden, indem man die mit Königswasser bereitete Lösung des Platinerzes nach der Fällung des Platins zur Abscheidung der gelösten Metalle mit Eisen reducirt. Es ist Ihm gelungen, dieses vorzugsweise an Palladium und Rhodium reiche, aber mit Ausnahme des Osmiums auch alle übrigen Platinmetalle enthaltende Gemenge ohne erheblichen Verlust in die einzelnen Bestandtheile zu zerlegen und insbesondere das Rhodium daraus nach einem ziemlich einfachen Verfahren in reinem Zustand zu erhalten. — Behandelt man diese Rückstände znr Extraction des Platins und Palladiums mit Königswasser, so lösen sich das Rhodium, Iridium und Ruthenium, weil sie theils in fein zertheiltem Zustande, theils als Sesquioxydhydrate vorhanden sind, ebenfalls in erheblicher Menge auf. Die Trennung derselben gelingt aber leicht, wenn man den Rückstand (1 Kilogrm.) mit $^1/_3$ bis $^1/_2$ seines Gewichts Salmiak gemengt in einem hessischen Tiegel schwach glüht, bis der Salmiak verflüchtigt ist und nur noch Dämpfe von Chloreisen entweichen, und hierauf das Product, welches die Kieselsäure jetzt in pulveriger Form und das Iridium, Rhodium und Ruthenium im unlöslichen Zustande, die fremden Metalle aber z. Th. regulinisch, z. Th. als Chlorverbindungen enthält, mit dem 2- bis 3 fachen Gewicht roher Salpetersäure bis zur Syrupconsistenz eindampft. Die hierbei aus den Chlormetallen entstehende Salzsäure reicht zur Auflösung des Platins als Bichlorid aus und das noch vorhandene metallische Kupfer und Eisen reducirt das gebildete Palladiumoxyd zu Oxydul, so dafs dasselbe als Chlorür in Lösung

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 265; im Auszug J. pr. Chem. CV, 350; Zeitschr. Chem. 1869, 8; Chem. Centr. 1868, 881; Bull. soc. chim. [2] XI, 308; Phil. Mag. [4] XXXVI, 253.

Verarbeitung der Platinrückstände.

geht und durch Chlorkalium nicht gefällt wird. Der Abdampfrückstand wird mit Wasser ausgezogen, die von dem unlöslichen Antheil B abfiltrirte Lösung mit Chlorkalium gefällt und das erhaltene fast reine Kaliumplatinchlorid zuerst mit Chlorkaliumlösung und dann mit Weingeist ausgewaschen (die weingeistige Waschflüssigkeit wird nicht mit der anderen vereinigt). Die filtrirte Flüssigkeit sättigt man in einer verschliefsbaren Flasche unter öfterem Umschütteln vollständig mit Chlor, wodurch alles Palladium als zinnoberrothes Kaliumpalladiumchlorid, gemengt mit Platin-, Rhodium- und Iridiumdoppelsalz, gefällt wird. Die hierbei bleibende Lauge hinterläſst, wenn sie mit Salzsäure nicht ganz zur Trockne verdampft und die Masse mit wenig Wasser zerrieben wird, um die löslichen Salze zu entfernen, einen schmutzig-gelben unlöslichen Antheil, der gesammelt, gewaschen, mit Natronlauge unter Zusatz von wenig Alkohol gekocht und mit Salzsäure bis zur Wiederauflösung des Niederschlages versetzt, eine Lösung giebt, aus welcher durch Sättigen mit Chlorkalium noch eine kleine Menge Kaliumplatinchlorid gefällt wird. In der Mutterlauge dieser Operation bleibt von den durch Zink fällbaren Metallen nur noch Kupfer zurück. — Der zinnoberrothe Palladiumniederschlag wird in kochendem Wasser gelöst (wodurch theilweise Reduction des Palladiumchlorids erfolgt), mit Oxalsäure (60 Grm. für 1 Kil. des angewandten Rückstandes) verdampft und in Chlorkaliumlösung wieder aufgenommen, welche abermals fast reines Kaliumplatinchlorid ungelöst zurückläſst. Das braune Filtrat setzt bei gelindem Verdampfen zuerst lauchgrüne Krystalle von Kaliumpalladiumchlorür ab und hierauf, nachdem ein geringer Eisen- und Kupfergehalt durch Neutralisiren mit Natronlauge entfernt worden ist, durch vorsichtige Fällung mit nicht überschüssigem Jodkalium den Rest des Palladiums als Jodmetall (1). Aus der Mutterlauge, welche

(1) Um aus diesem Jodpalladium das Jod in der Form von Jodwasserstoff wieder zu gewinnen, wird es in einer tubulirten Retorte,

Verarbeitung der Platinrückstände.

noch etwas Rhodium und Iridium enthalten kann, scheidet man dieselben durch Eindampfen mit Jodkalium zur Trockne als Jodmetalle ab, welche in Königswasser gelöst werden, um die beiden Metalle dann durch saures schwefligs. Natron zu trennen (vgl. S. 286).

Dem in Salpetersäure unlöslichen Antheil B (S. 281) des Rückstandes können die Platinmetalle in der zur weiteren Bearbeitung geeigneten Form, wie bekannt, durch Schmelzen mit Zink entzogen werden, vollständig und ohne Verlust aber nur dann, wenn die auf dem schmelzenden Metalle entstehende und die Benetzung der Platinmetalle durch dasselbe hindernde Oxydhaut durch Zusatz von Chlorzink oder durch Aufstreuen von Salmiak (der sich mit dem Zink zu Chlorzink, Ammoniak und Wasserstoff umsetzt) fortwährend entfernt wird. Indem das gebildete Zinkoxyd beständig vom Chlorzink aufgenommen wird, erhält das geschmolzene Metall den Glanz und die Beweglichkeit des reinen Quecksilbers, benetzt die Metalle leicht und löst diejenigen, welche Zinklegirungen bilden, auf; etwa vorhandene Chloride und Oxyde der Platinmetalle werden in Berührung mit der Chlorzinkschicht durch das unter gelindem Aufwallen entweichende Ammoniak- und Wasserstoffgas reducirt. Um die Schmelzung bei möglichst niederer Temperatur (unter dem Kochpunkt des Chlorzinks) ausführen zu können, sind auf 1 Theil der zu erwartenden Platinmetalle 20 bis 30 Th. Zink anzuwenden.

deren Hals vor der Lampe senkrecht nach Unten ausgezogen und in deren Tubulus ein mit Asbest umwickeltes Zuleitungsrohr mit Gyps fest eingekittet ist, durch einen langsamen Wasserstoffstrom zersetzt, indem man die Retorte in einem Magnesiabad durch eine Dreibrennerlampe hinlänglich erhitzt, um nur wenig Wasserstoff entweichen zu lassen. Der ausgezogene Retortenhals mündet in eine Flasche dicht über einer Wasserschichte, welche den Jodwasserstoff absorbirt. Das zurückbleibende Metall mufs zur Entfernung kleiner Mengen von Palladiumsubjodür, die es in Salpetersäure theilweise unlöslich machen, noch kurze Zeit im Wasserstoffstrom stark erhitzt werden.

Verarbeitung der Platinrückstände.

Man schmilzt demnach in einem 2 Liter fassenden hessischen Tiegel 3 bis 3,5 Kil. käuflicher Zinkabfälle unter einer Chlorzinkschichte unter zeitweiligem Zusatz von trockenem Salmiak, trägt den zuvor mit etwas Salmiak geglühten, 0,4 Kil. wiegenden Rückstand ein und erhält die Temperatur 2 bis 3 Stunden lang wenig über dem Schmelzpunkt der gebildeten Legirung, indem man das Zähewerden der letzteren durch Zusatz von Salmiak hindert. Die erkaltete Schmelze besteht aus drei Schichten : einer oberen, die kein Platinmetall mehr enthält, einer unbedeutenden mittleren, in welcher sich wenige Partikeln einer Zinklegirung finden, und einer unteren metallischen, oft sehr schön krystallisirten. Man trennt die oberen Schichten durch einen Hammerschlag, isolirt aus der zerkleinerten mittleren den metallischen Antheil durch Abschlämmen und vereinigt denselben mit dem Regulus, den man nun nochmals unter Aufstreuen von Salmiak mit 0,5 Kil. Zink umschmilzt und durch Eingiefsen in Wasser granulirt. Die Granalien werden mit roher rauchender Salzsäure behandelt, in welcher sich das Zink in ganz kurzer Zeit unter stürmischer Gasentwickelung löst, während sich die Platinmetalle als schweres, leicht durch Decantiren auszuwaschendes Pulver absetzen. Die hierbei erhaltene Lösung liefert das zur nächsten Aufschliefsung erforderliche Chlorzink. Die Platinmetalle enthalten noch erhebliche Mengen von Blei, Kupfer, Eisen und Spuren von Zink und können davon nicht durch Salpetersäure oder Königswasser (welche auch die Platinmetalle z. Th. lösen, z. Th. in schwer filtrirbare Oxyde verwandeln), leicht aber durch Digeriren mit Salzsäure, welche in Folge des durch die Platinmetalle veranlafsten Stromes (1) auch Blei und Kupfer unter Ent-

(1) Der Wasserstoff wird durch Electrolyse an den Platinmetallen frei, das Chlor tritt an dem positiven Metalle auf und verbindet sich mit demselben. — Für die Leichtigkeit, mit welcher sich alle Metalle, die

Verarbeitung der Platinrückstände.

wickelung von Wasserstoff aufnimmt, entzogen werden. Das so aus dem Zinkregulus abgeschiedene, abwechselnd mit Salzsäure und Wasser digerirte Metallgemenge bildet ein feines schwarzes Pulver und besteht im Wesentlichen aus Rhodium und Iridium, mit mehr oder weniger der ursprünglich vorhandenen Platinmetalle und Spuren von Kupfer, Blei, Eisen und Zink gemengt; es besitzt die Eigenschaft, bei mäfsigem Erhitzen schwach mit Feuererscheinung zu explodiren, ohne dabei irgend eine gas- oder dampfförmige Substanz auszugeben; das geglühte erkaltete Pulver bewirkt in Berührung mit dem nicht geglühten die Explosion, welche auf der Aufhebung eines eigenthümlichen allotropen Zustandes zu beruhen scheint, schon in der Kälte. Zur Aufschliefsung dieses Metallpulvers wird dasselbe mit der 3- bis 4 fachen Menge fein gepulverten wasserfreien Chlorbaryums innig zusammengerieben und in einem Strom von trockenem Chlor auf eine Temperatur erhitzt, bei welcher Glas noch nicht erweicht. Zweckmäfsig vertheilt man hierzu die Mischung in mehrere Kölbchen von 150 bis 250 CC. Capacität, die zur Hälfte gefüllt und durch Kautschukstöpsel verschlossen werden, in welche

sich zu Iridium z. B. positiv verhalten, bei Gegenwart desselben in Salzsäure lösen, führt Bunsen einige Belege an. Erhitzt man Kupferblech mit Salzsäure auf 100° und setzt einige Tropfen einer Iridiumlösung zu, so beginnt die Wasserstoffentwickelung und Lösung des Kupfers, sobald sich auf demselben das Iridium niederschlägt. Es entwickeln ferner die folgenden Metalle mit mäfsig concentrirter Salzsäure bei gleich grofser Oberfläche und bei 100° in 20 Minuten für sich die unter I, nach Zusatz von Chloriridiumkalium die unter II gegebenen Wasserstoffvolume:

	I	II
Palladium	0	1,5
Kupfer	0	18,4
Blei	23,5	58,0
Nickel	70,8	242,4
Zinn	80,0	920,0
Cadmium	9,1	1040,0.

Verarbeitung der Platinrückstände.

eine bis auf den Boden reichende Zuleitungsröhre und eine unter dem Stöpsel mündende Ableitungsröhre eingesetzt sind. Man verbindet vier oder sechs so beschickter Kölbchen, horizontal in Kupferbüchsen eingelegt und in diesen in gebrannte Magnesia vollkommen eingebettet, mit einander, läſst in das erste derselben den durch Schwefelsäure getrockneten Chlorstrom eintreten und leitet aus dem letzten das entweichende Gas in einen mit Holzkohle und Kalkhydrat gefüllten Condensator. Sobald durch den Chlorstrom die atmosphärische Luft aus dem Apparate verdrängt ist, erhitzt man jede Kupferbüchse durch einen Dreibrenner und unterhält einen kräftigen Chlorstrom etwa 3 Stunden oder überhaupt so lange, bis sich im Halse aller Kolben ein gleich starker Sublimat von Eisenchlorid gebildet hat. Man zerlegt nun den Apparat, entfernt aus dem Hals der Kolben den Sublimat von Eisenchlorid mittelst Filtrirpapier und laugt die dunkelrostbraune nur wenig gesinterte Masse mit Wasser aus. Der unaufgeschlossene Rückstand enthält alles im ursprünglichen Material vorhandene Ruthenium; er wird mit Wasserstoff reducirt und mit Zink in der oben angegebenen Weise extrahirt. Die wässerige Lösung des aufgeschlossenen Antheils enthält neben Chlorbaryum Rhodium, Iridium, Kupfer, Blei, Eisen, Zink und kleine Mengen der übrigen Platinmetalle. Sie wird zum Sieden erhitzt, durch Schwefelsäure vom Baryt befreit und dann, um die Platinmetalle von den fremden Bestandtheilen zu trennen, der Reduction mit Wasserstoff in der früher angegebenen Weise (1) unterworfen, indem man den mit Flüssigkeit nur zur Hälfte gefüllten Kolben in einem Wasserbade nahe auf 100° erhitzt. Die Reduction beginnt sogleich und ist (für etwa 100 Grm. Platinmetalle) in 5 bis 6 Tagen vollendet; sie läſst sich beschleunigen, wenn die freigewordene Salzsäure von Zeit zu

(1) Jahresber. f. 1867, 317.

Verarbeitung der Platinrückstände.

Zeit durch Eindampfen entfernt wird. Zuerst scheiden sich Palladium und Platin, später vorwiegend Rhodium und zuletzt hauptsächlich Iridium ab. Man unterbricht zweckmäfsig die Operation, wenn die Lösung eine grünlichgelbe Farbe angenommen hat und extrahirt aus der Flüssigkeit den Rest des Iridiums durch Verdampfen. Glühen mit kohlens. Natron nnd Kochen der ausgelaugten Schmelze mit Königswasser, um es einer späteren Aufschliefsung mit Chlorbaryum zuzusetzen. Die abgeschiedenen Platinmetalle behandelt man mit Königswasser, fällt aus der Lösung Platin und Palladinm, wie S. 281 angegeben, und aus der Mutterlauge kleine Mengen von Rhodium und Iridium durch anhaltendes Kochen mit Jodkaliumlösung als Jodmetalle. Die so mit Königswasser extrahirten und dabei theilweise oxydirten Metalle werden nahe bei Glühhitze mit Wasserstoff reducirt und durch Aufschliefsen mit Chlorbaryum im Chlorstrom in reine Chlormetalle vewandelt. Aus der Lösung derselben fällt man die letzten Spuren von Platin und Palladium wie oben angegeben, dampft zur Trennung des Iridiums und Rhodiums die braunrothe Flüssigkeit mit Salzsäure ein, filtrirt, versetzt mit einem grofsen Ueberschufs von saurem schwefligs. Natron und überläfst in der Kälte einige Tage der Ruhe. Es scheidet sich dann das Rhodium unter Entfärbung der Flüssigkeit langsam als amorphes citrongelbes schwefligs. Doppelsalz ab, das nach dem Auswaschen fast vollkommen rein ist. Durch Erwärmen der Lösung im Wasserbade erhält man eine zweite, gelblich-weifse, ebenfalls wesentlich aus dem Rhodiumsalz bestehende Fällung; das auf ein kleines Volum verdampfte Filtrat giebt schliefslich einen flockigen, weifslichgelben Niederschlag, der vorzugsweise Iridium enthält, und einen aus Krystallschuppen bestehenden, welcher nicht in allen Eigenschaften mit der Iridiumverbindung übereinstimmt, aber noch nicht näher untersucht worden ist. In der Mutterlauge bleiben nur noch Spuren von Platinmetallen zurück. — Zur Scheidung des Iridiums und Rhodiums trägt man die Niederschläge

Verarbeitung der Platinrückstände.

in kleinen Portionen in concentrirte, in einem Platintiegel erhitzte Schwefelsäure ein und setzt das Erhitzen nach der Verflüchtigung der schwefligen Säure noch bis zur Verjagung der freien Schwefelsäure und bis zur Bildung von zweifach-schwefels. Natron fort. Kocht man nun den Tiegelinhalt mit Wasser, so löst sich das Iridium als schwefels. Salz mit tief chromgrüner Farbe, während das schwefels. Rhodiumoxyd als schweres, sich rasch absetzendes fleischrothes Natrondoppelsalz zurückbleibt, das in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlöslich ist, bis über 280⁰ ohne Zersetzung erhitzt werden kann und durch Glühen in metallisches Rhodium und schwefels. Natron zerfällt; es wird mit Wasser und Königswasser ausgekocht und durch Decantation ausgewaschen. Nach diesem Verfahren giebt jedoch nur der erste, in der Kälte gebildete Niederschlag sogleich reines Rhodium. die späteren iridiumreicheren Fällungen liefern dagegen noch ein iridiumhaltiges Metall. Es ist daher nothwendig, das nach der Behandlung mit Schwefelsäure bleibende unreine, an seiner bräunlichen Farbe erkennbare Salz durch Glühen zu zersetzen und das abgeschiedene Metall nochmals mit Chlorbaryum gemischt im Chlorstrom aufzuschliefsen, um es zum zweitenmale in derselben Weise zu reinigen. Die grüne rhodiumfreie Iridiumlösung wird in einer Platinschale concentrirt, dann in einem Porcellantiegel im Sandbade bis zur Verjagung der freien Schwefelsäure erhitzt und der Rückstand zuletzt in einem hessischen Tiegel stark geglüht. Das zurückbleibende Gemenge von schwefels. Natron und Iridiumsesquioxyd hinterläfst nach dem Auskochen mit Wasser und Waschen durch Decantiren das letztere rein. — Bunsen erhielt nach dem hier beschriebenen Verfahren aus 1 Kilogrm. der Rückstände der Petersburger Münze (die jedoch eine wechselnde Zusammensetzung zeigen):

Kaliumplatinchlorid	117,5	Grm.
Jodpalladium	77,0	„
Kaliumpalladiumchlorür . . .	19,0	„
Schwefels. Rhodiumoxydnatron	33,2	„
Iridiumsesquioxyd	9,1	„
Rutheniumhaltiges Iridium . .	4,5	„

Palladium.

Ueber das Verhalten des Palladiums zu nascirendem Wasserstoff siehe S. 137.

Organische Chemie.

Allgemeines.

A. Baeyer (1) bespricht, veranlafst durch die von Ihm beobachtete Umwandlung der Hydromellithsäure beim Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in eine isomere Säure, die Umlagerung der Atome im Molecul von Verbindungen. Er setzt voraus, dafs die Hydromellithsäure $C_6H_6(CO_2H)_6$ an jedem Kohlenstoffatom des Benzolkerns 1 Atom Wasserstoff und einmal CO_2H enthalte, und findet die einzige Erklärung ihrer isomeren Umwandlung darin, dafs H und CO_2H ein- oder mehreremale ihre Plätze tauschen. Die Isohydromellithsäure scheint sich wesentlich durch gröfsere Beständigkeit von der Hydromellithsäure zu unterscheiden, obgleich sie, wie Baeyer annimmt, zweimal CO_2H von einem Kohlenstoffatom gebunden enthält. Die aus Aethylidenbromid bei Behandlung mit Cyankalium entstehende Säure ist dagegen gewöhnliche Bernsteinsäure, während ohne Umlagerung die isomere Säure, welche zweimal CO_2H von demselben Kohlenstoffatom gebunden enthält, entstanden sein würde. Hier könnte jedoch

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 119; Zeitschr. Chem. 1868, 720; Chem. Centr. 1868, 1051.

Allgemeines. die Umlagerung der Atome schon bei der Bildung des Cyanids erfolgt sein.

B a e y e r erinnert an ähnliche Verwandlungen von Fumarsäure und Maleïnsäure, sowie Citraconsäure, Itaconsäure und Mesaconsäure, wo der Vorgang doch weniger leicht zu verfolgen sei, als bei der Umwandlung der Fleischmilchsäure in gewöhnliche Milchsäure, wo ΘH näher an das mit $\text{Є}\Theta_2\text{H}$ verbundene Kohlenstoffatom trete. Insofern Brenzcatechin und Hydrochinon öfters zusammen auftreten, wo nur eines derselben vermuthet werden sollte, hält B a e y e r es für wahrscheinlich, dafs wenn ersteres ΘH in der Stellung 1,3 enthalte, in letzterem diese Stellung 1,2 sei, da der Austausch am Leichtesten an benachbarten Kohlenstoffatomen erwartet werden dürfe.

C. G r ä b e (1) hat Seine Ansichten über die s. g. Additionsproducte der aromatischen Verbindungen näher entwickelt. Dieselben stimmen mit der schon öfters (2) dargelegten Theorie im Wesentlichen überein, dafs zwei durch je zwei Affinitäten vereinigte Kohlenstoffatome im Stande sind, indem sie sich mit nur je *einer* Affinität binden, zwei einwerthige Atome (Chlor, Brom, Wasserstoff u. s. w.) aufzunehmen, und indem Er die von K e k u l é aufgestellte Hypothese über die Structur des Benzols adoptirt, nach welcher in dem Benzol drei solcher Kohlenstoffpaare vorhanden sind, erklärt er hierdurch die Bindung von 2, 4 oder 6 At. Chlor oder Wasserstoff durch das Benzol. Die in letzterem Falle entstehenden Verbindungen $\text{Є}_6\text{H}_8$, $\text{Є}_6\text{H}_{10}$ und $\text{Є}_6\text{H}_{12}$ bezeichnet Er resp. als *Benzolon*, *Benzolin* und *Benzolen*, das *Benzolchlorid* $C_6H_6Cl_6$ entsprechend als *Hexachlorbenzolen*.

Reduction organischer Verbindungen. A. B a e y e r (3) hat statt der von B e r t h e l o t ange-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 66; Chem. Centr 1868, 936. — (2) Vgl. z. B. Buff, theoret. Chem. 125. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 127; Chem. Centr. 1868, 946; Zeitschr. Chem. 1868, 445; Bull. soc. chim. [2] X, 41.

Reduction organischer Verbindungen.

wendeten concentrirten wässerigen Jodwasserstoffsäure zur Reduction aromatischer Körper die trockene Verbindung dieser Säure mit Phosphorwasserstoff auf verschiedene Kohlenwasserstoffe einwirken lassen. Er erhielt hierbei folgende Resultate :

Benzol wurde selbst bei Temperaturen über 350° nicht reducirt.

Toluol nahm 2 At. Wasserstoff auf, unter Bildung von C_7H_{10}.

Xylol nahm 4 At. Wasserstoff auf und gab C_8H_{14}.

Naphtalin verband sich schon bei 170° mit 4 At. Wasserstoff und gab $C_{10}H_{12}$.

A. Baeyer vermuthet, dafs die Abweichung dieser Resultate von denen Berthelot's in der von Letzterem angewendeten hohen Temperatur begründet sei. (Berthelot wendet jedoch nur eine Temperatur von 280° an.) Er drückt ferner die Ansicht aus, dafs der Wasserstoff von denjenigen Kohlenstoffatomen des Benzols am ersten aufgenommen werde, welche schon Methyl oder Carboxyl gebunden enthalten. Bei dem Naphtalin seien es vermuthlich die an einem Ring liegenden Kohlenstoffatome, welche den Wasserstoff ähnlich binden, wie es Gräbe für das Chlor des Tetrachlorids annimmt.

Berthelot (1) kommt, da einige Chemiker von den Seinigen abweichende Resultate erhalten haben, nochmals zurück (2) auf die zum Gelingen der Ueberführung organischer Verbindungen in gesättigte Kohlenwasserstoffe durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure einzuhaltenden Verhältnisse. Zunächst mufs die Jodwasserstoffsäure ein specif. Gew. von 2,0 oder noch besser 2,026 bei 14° haben, wonach sie in 10 Grm. 6,71 Grm. trockene Säure enthält; ferner mufs die Menge derselben 80- bis 100 mal so grofs

(1) Bull. soc. chim. [2] X, 435; Zeitschr. Chem. 1869, 189. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1867, 342.

Reduction organischer Verbindungen.

als die Menge der organischen Substanz sein. Die Temperatur mufs 275 bis 280° betragen und etwa 24 Stunden unterhalten werden. Wegen der häufig sehr grofsen Menge freiwerdenden Wasserstoffgases darf nur wenig Substanz in sehr starken Röhren angewendet werden.

Th. Swarts (1) hat die Einwirkung von Jodkalium auf zweifach-gebromte organische Körper besprochen und einige neue derartige Reactionen mitgetheilt. Bekanntlich hat schon Berthelot (2) beim Erhitzen von Aethylen- und Propylen-Bibromid mit Jodkalium und Kupfer das Brom ohne Ersatz abgeschieden, Swarts zeigt nun, dafs die Gegenwart von Kupfer im Allgemeinen nicht nöthig, wohl aber zur Bindung des sonst freiwerdenden und weiter einwirkenden Jods unter Umständen zweckmäfsig ist. Nach Swarts findet zunächst beim Erhitzen von Jodkalium mit Bibromiden ein Austausch zwischen Jod und Brom statt; waren die beiden Bromatome mit demselben Kohlenstoffatom verbunden (wie in der Bibromessigsäure $CHBr_2 . CO_2H$), so bleibt das Jodsubstitutionsproduct bestehen. Befinden sich dagegen die zwei Bromatome an zwei verschiedenen (benachbarten ?) Kohlenstoffatomen, so zersetzt sich die durch Austausch entstehende Jodverbindung unter Austreten von Jod, indem die Kohlenstoffatome sich doppelt binden. Als Beleg für Seine Ansicht führt Swarts folgende von ihm beobachtete Thatsachen an.

Dichlorhydrin mit fein zertheiltem metallischem Kupfer und Jodkalium auf 150° erhitzt, giebt *Allylalkohol*, wenn auch wegen Bildung leichter flüchtiger Nebenproducte nur in geringer Menge. *Bibrombernsteinsäure* und *Isobibrombernsteinsäure* geben Fumarsäure, Citra- und Mesabibrombrenzweinsäure geben Mesaconsäure, Phenylbibrompropionsäure giebt Zimmtsäure. Diese Reactionen erfolgen sehr glatt und es ist meistens nicht nöthig, Kupfer zuzusetzen.

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 257; Instit. 1868, 245. — (2) Jahresber. f. 1857, 267.

Umwandlung von Chloriden in Jodide.

A. Lieben (1) hat im Anschluſs an Seine früheren Beobachtungen (2) über die Ersetzung des Chlors in organischen Verbindungen durch Jod weitere Versuche mitgetheilt, wonach im Allgemeinen die Chloride der Alkoholradicale durch Behandlung mit ihrem 3- bis 4 fachen Gewicht concentrirter Jodwasserstoffsäure (von 1,9 specif. Gew.) bei 130° in Jodide umgewandelt werden. So wird das Aethylchlorid zu Aethyljodid (und Chlorwasserstoffsäure), Butylchlorid und Amylchlorid werden eben so in die entsprechenden Jodide verwandelt. Dagegen wurde Aethyljodid durch Erhitzen mit gesättigter Salzsäure auf 130° nur in sehr geringer Menge in Aethylchlorid verwandelt. Auch das Chloroform wird durch Erhitzen mit 11 Th. concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 125° angegriffen, wobei Chlorwasserstoffsäure und freies Jod auftreten. Neben unzersetztem Chloroform fand sich dabei eine beträchtliche Menge des von Brüning (3) entdeckten Methylenbijodids CH_2J_2 vor. Lieben nimmt an, daſs das zuerst durch Austausch entstandene Jodoform durch überschüssige Jodwasserstoffsäure in Methylenbijodid und freies Jod sich umgesetzt habe :

$$CHJ_3 + HJ = CH_2J_2 + 2J.$$

Die Ersetzung des Chlors durch Jod gelingt dagegen nicht bei den aromatischen Körpern. Das Hexachlorbenzol verändert sich bei dem Erhitzen mit dem 8 fachen Gewicht Jodwasserstoffsäure von 1,9 specif. Gew. auf 130° nicht, eben so wenig das Monochlorbenzol. Beim Erhitzen des letzteren auf 235° mit 5 Th. Jodwasserstoffsäure war nach 17 Stunden unter Abscheidung von Jod etwas Benzol entstanden (vgl. Berthelot's Versuche bei Perchlorbenzol).

(1) Wien. Acad. Ber. LVIII (2. Abth.), 210; Ann. chim. phys. [4] XV, 447; Zeitschr. Chem. 1868, 712; J. pr. Chem. CIV, 59. — (2) Jahresber. f. 1866, 485. — (3) Jahresber. f. 1857, 431.

Lieben nimmt an, dafs bei der Bildung der Hydrüre aus den Chloriden durch Jodwasserstoff sich vorübergehend Jodide bildeten, welche weiter in Hydrüre und Jod verwandelt würden.

Oxydation organischer Verbindungen.

Berthelot (1) veröffentlicht in ausführlichen Abhandlungen Seine Beobachtungen über die Oxydation organischer Substanzen durch übermangans. Kali, und beschreibt dabei die von Ihm zur Trennung der Oxydationsproducte angewendeten Methoden. Die Resultate haben wir schon früher (2) mitgetheilt.

G. Langbein (3) hat Versuche über die Oxydation mehrerer organischer Stoffe mittelst übermangans. Kali's in saurer Lösung veröffentlicht. Er fand, dafs Rohrzucker und Milchzucker vollständig zu Kohlensäure und Wasser verbrennen, und dafs bis zur bleibenden Rothfärbung für dieselbe Lösung dieser Körper stets gleiche Mengen einer Chamäleonlösung erfordert werden, im Falle sehr verdünnte Lösungen angewendet werden und die viel überschüssige Schwefelsäure enthaltende Lösung erwärmt wird, aber nicht bis zum Sieden. Er findet, dafs 1 Grm. Rohrzucker 545 CC. einer Chamäleonlösung bis zur bleibenden Rothfärbung verbrauchen, 1 Grm. bei 100° getrockneter Milchzucker aber 566,6 CC. derselben Lösung. Seine Annahme, „dafs gleiche Mengen beider Zuckerarten gleiche Mengen Chamäleon reduciren", ist übrigens unrichtig, wohl aber stehen obige Zahlen nahezu in dem Verhältnifs ihrer Mischungsgewichte $G_{12}H_{24}O_{12}$ und $G_{12}H_{22}O_{11}$.

Er fand ferner, dafs gleiche Gewichtstheile Stärkemehl und Gummi annähernd gleiche Mengen derselben Chamäleonlösung verbrauchten. Ammoniaksalze, sowie Harnstoff entfärben Chamäleonlösung unter diesen Umständen nicht. *Benzoësäure* wurde nur sehr unvollständig oxydirt (die hier-

(1) Ann. chim. phys. [4] XV, 343 bis 418. — (2) Jahresber. f. 1867, 334. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. VII, 578.

bei angegebenen Zahlen sind indessen sämmtlich unrichtig berechnet), *Bernsteinsäure* gar nicht (1).

Oxydation organischer Verbindungen.

J. A. Wanklyn und A. Gamgee (2) haben gefunden, dafs beim Erhitzen von Harnstoff mit einer Lösung von Kalihydrat und übermangans. Kali in zugeschmolzenen Röhren auf 160 bis 200° kein oder nur spurweise Ammoniak gebildet, dafs dagegen ein Theil des Stickstoffs im freien Zustand abgeschieden wird. Die Kalilösung enthielt hierbei etwa 50 pC. Kalihydrat. Bei anhaltendem Kochen von Harnstoff mit einer verdünnten Lösung von Kalihydrat in offenen Gefäfsen unter Zusatz von übermangans. Kali enthielt das Destillat 22 pC. des Stickstoffgehalts in Gestalt von Ammoniak.

Ammoniaksalze, mit etwa der 40 fachen Menge von übermangans. Kali und einer 50 procentigen Lösung von Kalihydrat in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt, gaben kein Stickstoffgas und der Rückstand enthielt nur Spuren von Ammoniak. In ähnlicher Weise verhielt sich Acetamid unter denselben Bedingungen. Der Stickstoff mufs also hierbei in salpetrige Säure oder Salpetersäure verwandelt worden sein, wie diefs Schönbein, Cloëz und Guignet (3), sowie Wöhler (4) schon längst gefunden haben.

J. A. Wanklyn und E. T. Chapman (5) haben die von vielen Stickstoffverbindungen bei Behandlung mit übermangans. Kali und starker Kalilauge ausgegebenen Mengen von Ammoniak zu bestimmen gesucht. Wanklyn hatte schon früher (6) gefunden, dafs die eiweifsartigen Körper bei dieser Behandlung einen bestimmten Theil ihres Stickstoffgehaltes als Ammoniak entwickeln, während nach

(1) Vgl. Péan de St. Gilles, Jahresber. f. 1858, 584 und Berthelot, Jahresber. f. 1867, 334. — (2) Chem. Soc. Journ. [2] VI, 25; Zeitschr. Chem. 1868, 252; Chem. Centr. 1868, 308. — (3) Jahresber. f. 1858, 171. — (4) Jahresber. f. 1865, 150. — (5) Chem. Soc. Journ. [2] VI, 161; Zeitschr. Chem. 1868, 535. — (6) Jahresber. f. 1867, 828.

Oxydation organischer Verbindungen.

dem obigen Versuche von Wanklyn und Gamgee (vgl. S. 295) der Harnstoff unter ähnlichen Umständen nur wenig, in höherer Temperatur aber kein Ammoniak liefert. Das bei der Reaction auftretende Ammoniak wurde nach dem Verfahren von Chapman (1) durch Titriren mit dem Neſsler'schen Reagens bestimmt, und da hierdurch nur sehr kleine Mengen (in der Regel Bruchtheile eines Milligramms) von Ammoniak bestimmbar sind, so wurden auch nur sehr geringe Mengen der organischen Substanzen (höchstens 20 Milligrm.) zum Versuch verwendet. Von 500 CC. Wasser und 50 CC. Kalilauge (darin 10 Grm. Kalihydrat) wurden etwa 100 CC. abdestillirt, der Rückstand mit etwa 0,1 bis 0,5 Grm. übermangans. Kali versetzt und einige Stücke einer frisch geglühten irdenen Pfeife (zur Verhütung des Stoſsens) hinzugefügt, hierauf die Lösung der abgewogenen Substanz in die Retorte gebracht und so lange gekocht, bis kein Ammoniak, oder nur Spuren noch übergingen. Aus Asparagin, Piperin, Piperidin, Amylamin, Diamylamin, Hippursäure, Narcotin und Diphenyltartramid erhielten sie dabei nahezu den ganzen Stickstoffgehalt in Gestalt von Ammoniak. Die folgenden Körper gaben dagegen nur nahezu die Hälfte ihres Stickstoffgehaltes als Ammoniak aus : Morphin, Codeïn, Papaverin, Strychnin, Jodmethylstrychnin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Nicotin, Toluidin und Rosanilin. Dagegen gab Kreatin etwa $^1/_3$ seines Stickstoffgehaltes als Ammoniak aus, Caffeïn etwa $^1/_4$, Harnsäure nur einen kleinen Theil (etwa $^1/_5$), Leim gab 12,7 pC., Albumin etwa 10 pC. seines Gewichts an Ammoniak. Pikrinsäure gab gar kein Ammoniak.

Wanklyn und Chapman überzeugten sich durch Versuche, daſs alle Ihnen zugänglichen flüchtigen Basen mit Neſsler's Reagens entweder keine oder weiſse Trü-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 841.

bungen gaben. Da das Ammoniak beim Erhitzen in stark alkalischer Lösung mit übermangans. Kali selbst grofsentheils oxydirt wird, so ist es leicht verständlich (1), dafs die oben erwähnten organischen Basen nicht allen Stickstoff als Ammoniak geliefert haben. Schwieriger erscheint die Erklärung der Angabe, dafs andere Amidverbindungen sämmtlichen Stickstoff in der Form von Ammoniak beim Erhitzen mit stark alkalischem übermangans. Kali entwickelten.

Cyan und Paracyan.

L. Troost und P. Hautefeuille (2) haben sorgfältige Versuche über die Bildung und Zersetzung des Paracyans mitgetheilt. — Die Menge des beim Erhitzen von Cyanquecksilber sich bildenden Paracyans ist sowohl von der Temperatur, in der die Zersetzung des Cyanids vor sich geht, als auch vom Druck des entstehenden Cyangases abhängig. Die Versuche, in zugeschmolzenen Röhren vorgenommen, die überall ganz gleich erhitzt waren, lieferten folgende Resultate :

Temperatur	Druck, den die Gesammtmenge des Cyans ausüben würde	Druck des unveränderten Cyangases	Gebildetes Paracyan
350° Quecksilberdampf	21 Atmosph.	14 Atmosph.	34 pC.
	32 „	20,5 „	37 „
	57 „	34 „	40 „
440° Schwefeldampf	— „	1 „	12 „
	35 „	12 „	15 „
	45 „	36 „	20 „
	62 „	48 „	23 „
	108 „	65 „	40 „
circa 600° Luftbad	82 „	63 „	22 „

(1) Vgl. auch Clofs und Guignet, Jahresber. f. 1858, 172. — (2) Compt. rend. LXVI, 735 u. 795; Instit. 1868, 121 u. 130; Zeitschr. Chem. 1868, 420; Chem. Centr. 1868, 568.

Cyan und Paracyan.

Bei 350° wurde das Cyanquecksilber in 72 Stunden zersetzt, bei 440° in 26 Stunden; die Zersetzung bei 600° geht in wenig Minuten vor sich. Das entwickelte gasförmige Cyan wird durch Kalilauge vollständig absorbirt. Die Ausbeute an Paracyan ist also am reichlichsten bei niederer Temperatur und unter hohem Druck. — Das Cyansilber zersetzt sich bei 350° nicht, wohl aber bei einer wenig höheren Temperatur. Auf 440° gehalten zersetzt es sich vollständig, ohne zu schmelzen oder zu erglühen. Das Cyan, welches hierbei in Paracyan übergeführt wird, beträgt im Vacuum 17 pC., unter gewöhnlichem Druck 20 pC. und steigt in zugeschmolzenen Röhren bei ungefähr 60 Atmosphären Druck auf 64 pC. von der ganzen Menge des Cyans. Unter gewöhnlichem Druck auf 600° erhitzt zersetzt sich das Cyansilber ohne zu schmelzen oder zu erglühen, wenn die Temperaturerhöhung nicht zu ungestüm ist. In beiden Fällen erhält man nur 41 pC. Paracyan. In geschlossenen Gefäfsen erhält man ungefähr 76 pC. Die Erscheinung des Schmelzens und Erglühens tritt stets ein bei ungestümer Ueberführung des Cyans in Paracyan. Eine bestimmte Verbindung des Silbers mit Paracyan existirt nicht; letzteres ist blofs im Silber zerstreut und kann mit Quecksilber isolirt werden. Das entstehende Cyangas ist nicht, wie Thaulow zu finden glaubte, verschieden, sondern mit dem gewöhnlichen völlig identisch.

Zur Darstellung des Paracyans erhitzt man am besten Cyanquecksilber in zugeschmolzenen Röhren 24 Stunden auf 440°, und läfst zur Reinigung von Quecksilber bei 440° Cyangas über das so erhaltene Paracyan streichen.

Setzt man reines Paracyan der Einwirkung höherer Temperaturen aus, so verwandelt es sich wieder in Cyan und diese Zersetzung ist partiell für eine gegebene Temperatur und zunehmend mit der Temperaturerhöhung. Das Paracyan, das der Einwirkung der Hitze ausgesetzt wird, ist in Röhren von böhmischem Glas enthalten, die mittelst Kupfercapillaren und eines Dreiweghahns mit einem Mano-

Cyan und Paracyan.

meter und einer Geifsler'schen Luftpumpe in Verbindung stehen. Diese Einrichtung erlaubt den Druck des Cyans zu bestimmen und Proben des Gases zur Prüfung seiner Reinheit zu nehmen. Bei 860° verwandelt sich das Paracyan vollständig in Cyan, welches rasch den nöthigen Druck zur Verflüssigung eines Theils erreicht. Bei 440° entweicht nur etwas mechanisch zurückgehaltenes Cyangas, welcher Umstand ebenso, wie die bei 550° beginnende Zersetzung in Stickstoff und Kohlenstoff, bei Berechnung der Resultate zu berücksichtigen ist. Das Erhitzen geschah in einem aus drei concentrischen thönernen Röhren gebildeten Luftbad. Bei Einhaltung dieser Bedingungen beobachtete man, dafs der Druck, welcher das Mafs der Transformationstension ist, mit der Temperatur wächst und für eine gegebene Temperatur constant ist. Folgende Resultate wurden erhalten:

Temperatur	Transformationstension
502°	54mm
506	56
559	123
575	129
587	157
599	275
601	318
629	868
641	1310

Man sieht also, dafs innerhalb gewisser Temperaturgrenzen das Paracyan sich in Cyan verwandelt, und dafs diese Verwandlung aufhört, wenn der Druck des Cyans auf das Paracyan eine für jede Temperatur bestimmte Gröfse erreicht. Diese Unveränderlichkeit des Druckes für eine bestimmte Temperatur beweist zwar schon an und für sich das Stattfinden einer Umwandlung des Cyans in Paracyan; Troost und Hautefeuille überzeugten sich aber auch durch directe Versuche, indem sie reines flüssiges Cyan in zugeschmolzenen Röhren erhitzten, dafs dasselbe

Cyan und Paracyan.

sich theilweise, immer aber sehr langsam, in Paracyan umwandelt. Die günstigste Temperatur hierfür ist 500°, doch geht sie auch schon bei 350 und 440° vor sich, wenn auch aufserordentlich langsam.

R. Schmitt und L. Glutz (1) beobachteten die Umwandlung von Cyan in Oxamid (2) beim Zusammenbringen von Cyangas mit wässeriger concentrirter Salzsäure. Nach 12stündigem Stehen der mit Cyangas gesättigten Lösung hat das Oxamid sich in Krystallen abgeschieden; die Flüssigkeit liefert beim Verdampfen nur wenig oxals. Ammoniak. Concentrirte wässerige Jodwasserstoffsäure färbt sich beim Einleiten von Cyangas alsbald unter Freiwerden von Jod braun, später beginnt die Abscheidung von durch Jod gefärbtem Oxamid. Beim Eindampfen bleibt ein nicht unbeträchtlicher Rückstand von Jodammonium. In verdünnten Lösungen findet keine Einwirkung statt.

Blausäure.

Berthelot (3) hat gefunden, dafs ein Gemenge von Acetylen und Stickstoff unter dem Einflufs des electrischen Funkens (eines Rhumkorff'schen Apparats) sich zu Cyanwasserstoff vereinigt, $\Theta_2H_2 + N_2 = 2\,\Theta NH$. Es scheidet sich hierbei in Folge einer gleichzeitig stattfindenden Zersetzung von Acetylen Kohle ab, was man jedoch durch Zufügen von Wasserstoffgas vermeiden kann. Aus einem Gemenge von 10 CC. Acetylen, 14,5 CC. Stickstoff und 75,5 CC. Wasserstoff erhielt Berthelot nach $1^1/_2$ Stunden 8 CC. Blausäure. Nach Wegnahme letzterer durch etwas Kalihydrat fand durch fortgesetzte electrische Funken von Neuem Bildung von Blausäure statt. Ein Gemenge von Blausäure und Wasserstoffgas wird dagegen durch den electrischen Funken theilweise in Acetylen ver-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 66; Zeitschr. Chem. 1868, 480; Bull. soc. chim. [2] X, 405; Chem. Centr. 1868, 572. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1859, 278. — (3) Compt. rend. LXVII, 1141; Ann. Chem. Pharm. CL, 60; Zeitschr. Chem. 1869, 124.

Blausäure.

wandelt, und es erklärt sich hiernach, weshalb das Acetylen mit Stickstoffgas und Wasserstoff gemengt nur dann gröfstentheils in Cyanwasserstoff verwandelt werden kann, wenn man etwas Kalilauge hinzubringt, welche die Blausäure in dem Mafse, wie sie entsteht, absorbirt.

Da die anderen gasförmigen Kohlenwasserstoffe unter dem Einflufs des electrischen Funkens Acetylen liefern, so müssen auch sie, nach ihrer Vermischung mit Stickstoffgas, Blausäure geben. Berthelot giebt an, dafs ein Gemenge von ölbildendem Gas oder Hexylwasserstoff mit Stickstoffgas schon nach dem Durchschlagen von Funken während 3 Minuten an Kalilauge so viel Cyanwasserstoff abgebe, dafs dieser durch Bildung von Berlinerblau nachgewiesen werden könne. Berthelot empfiehlt dieses Verfahren als Reaction auf Stickstoffgas.

Ferrocyanmetalle.

Der gelblich-weifse Niederschlag, der beim Vermischen einer Lösung von schwefels. Cadmiumoxyd mit gelbem Blutlaugensalz entsteht, ist nach der Analyse von C. Hermann (1) Ferrocyancadmiumkalium von der Formel $\left.\begin{matrix}FeCy_6\\ \text{Ɛ}dK_2\end{matrix}\right\} + H_2\Theta$.

F. Reindel (2) zeigt, dafs das sogenannte Hatchettsbraun nicht Cu_4Cfy, sondern $\left.\begin{matrix}Cu_3\\ K\end{matrix}\right\}Cfy$ ist, auch wenn es mit einem Ueberschufs von Kupferlösung gefällt worden ist. An der Luft getrocknet hat es die Formel : $\left.\begin{matrix}Cu_3\\ K\end{matrix}\right\}Cfy + 12\,HO$. Beim Trocknen mufs eine über 110° gehende Temperatur unbedingt vermieden werden, weil bei 130° bis 140° theilweise Zersetzung eintritt. — Das Trinatriumkaliumferrocyanür kann erhalten werden : 1) durch Behandlung von $\left.\begin{matrix}K\\ Fe_3\end{matrix}\right\}Cfy$ mit Natron; 2) von Hatchetts-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 285; Chem. Centr. 1868, 720; J. pr. Chem. CIV, 502; Bull. soc. chim. [2] X, 242. — (2) J. pr. Chem. CIII, 166; Zeitschr. Chem. 1868, 601.

Ferrocyanmetalle.

braun mit Natron und Schwefelnatrium; 3) von Trizinkkaliumferrocyanür mit Natron; 4) von Na_3Cfy mit Kali und Milchzucker oder Weingeist. Das Trinatriumkaliumferrocyanür ist glasglänzend, von hellgelber Farbe, schmeckt salzig-bitter, krystallisirt sehr schön und leicht, löst sich bei 10° in 4,4 Th., bei 100° in viel weniger Wasser. Im geheizten Zimmer verliert es sein Krystallwasser nicht, über Schwefelsäure schon in 48 Stunden. Es hat die Formel $\left.\begin{matrix}K\\Na_3\end{matrix}\right\}Cfy + 18\,HO$. Versetzt man eine heifse wässerige Lösung mit Weingeist, so scheidet sich augenblicklich eine ölartige Schicht ab, die sogleich zu weifsen Nadeln und gröfseren Säulenformen erstarrt. — Löst man ein Aeq. K_3Cfy und $3\,BaONO_5$ in möglichst wenig heifsem Wasser, so scheidet sich nur salpeters. Baryt ab. — K_3Cfy und $MgONO_5$ wirken leicht auf einander ein : es scheidet sich Salpeter ab, und man erhält Krystallkrusten und mikroscopische Körner, wahrscheinlich $\left.\begin{matrix}K\\Mg_3\end{matrix}\right\}Cfy$, da stets noch Kalium nachgewiesen werden kann. Diefs kann in allen kaliumhaltenden Ferrocyanverbindungen dadurch nachgewiesen werden, dafs man Weinsäurelösung auf ein Objectglas bringt und in dieselbe ein Körnchen der Verbindung wirft. Es bilden sich sogleich die Weinsteinkrystalle. — Die Angabe von Monthiers (1), dafs bei Behandlung von Ferridcyankalium mit Ammoniak Stickgas sich entwickele, wird bestätigt. — K_3Cfy mit Kali behandelt, ergab keine Spur von Gasentwickelung. Nach längerer Zeit bildete sich K_4Cfy unter Abscheidung von Eisenoxyd. — Behandelt man Na_3Cfy mit NH_3, so scheidet sich zunächst ein ammoniakfreies Ferrocyanür aus : die Mutterlauge giebt unter dem Mikroscop sehr schöne Quadratoctaëder, wohl von $(NH_4)_4Cfy$.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 479.

Ferrocyanmetalle.

Ferrocyankalium verhält sich, nach Löw (1), beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Monochloressigäther ähnlich wie Cyankalium, insofern unter Abscheidung von Chlorkalium und einer blauen Substanz Cyanessigsäureäther entstand. Die filtrirte Lösung entwickelte nämlich beim Kochen mit Kalihydrat Ammoniak, und gab nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure und Schütteln mit Aether an diesen eine der Malonsäure gleichende Säure ab, deren Bleisalz genau den Gehalt des malons. Blei's zeigte.

W. F. Gintl (2) veröffentlicht Untersuchungen über die Producte der Einwirkung von Ferrocyankalium auf ammoniakalische Nickel- und Kobaltoxydulsalzlösungen. Versetzt man eine mit Ammoniak übersättigte Lösung eines Nickeloxydulsalzes mit Ferrocyankalium in nicht zu grofsem Ueberschufs, so tritt, wie Reynoso (3) angegeben, unter Verwandlung der blauen Farbe in eine röthliche, die Ausscheidung kleiner nadelförmiger Kryställchen von amethystrother Farbe und Seidenglanz ein. Bei Anwendung einer bezüglich ihres Nickelgehaltes ziemlich verdünnten Lösung findet die Abscheidung ziemlich langsam statt, und man erhält ziemlich grofse, intensiver gefärbte Krystalle. Hatte man die Nickeloxydullösung nur mit so viel Ammoniak versetzt, als zur Lösung des Niederschlags ausreicht, so entsteht sofort ein amorpher grünlich-weifser Niederschlag, der aber auf Zusatz von Ammoniak sich ziemlich rasch in die erste Verbindung verwandelt. Umgekehrt entsteht der zweite Körper ziemlich leicht, wenn man eine die amethystrothen Kryställchen enthaltende Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, oder diese selbst mit Wasserüberschufs behandelt. Unter Umständen bilden sich beide

(1) Sill. Am. J. [2] XLV, 383; J. pr. Chem. CV, 192; Chem. Centr. 1868, 640; Bull. soc. chim. [2] X, 413. — (2) Wien. Acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 384; J. pr. Chem. CIV, 85; Zeitschr. Chem. 1868, 525; Bull. soc. chim. [2] X, 373. — (3) Jahresber. f. 1850, 358.

Ferrocyanmetalle.

Körper gleichzeitig. Durch Säuren werden diese Körper rasch verändert und gehen bei genügendem Säurezusatz im Allgemeinen in blafs apfelgrünes gewässertes Einfach-Cyaneisen-Nickel über, welches umgekehrt durch Ammoniak in die amethystrothe Verbindung verwandelt werden kann. Zur Darstellung der violetten Verbindung wurde eine gesättigte Lösung von schwefels. Nickeloxydul mit dem 10fachen Volumen Ammoniakflüssigkeit (0,910 specif. Gew.) versetzt und die lasurblaue Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt. Hierzu wurde $^1/_{10}$ Volum einer kalt gesättigten Ferrocyankaliumlösung gesetzt und das Ganze wohlbedeckt stehen gelassen. Nach 24 Stunden hatten sich hieraus zolllange, spiefsige, dunkelamethystrothe Krystalle ausgeschieden, die mit Aetzammoniak gewaschen, abgeprefst und rasch gepulvert wurden. Beim Liegen an der Luft entweicht Ammoniak und es entsteht eine beständige lichtgrüne Verbindung. Erwärmen beschleunigt die Zersetzung, und es resultirt beim Trocknen (100°) ein dunkelbraunes Pulver, das bei höherer Temperatur sich unter Bildung von Cyanammonium und Wasser völlig zersetzt und unter Erglühen ein Pulver von Eisen, Nickel und Kohlenstoff hinterläfst. Setzt man die ursprüngliche Verbindung in zusammengeballten Stücken rasch und nicht zu lange Zeit einer Temperatur von 100° aus, so verwandelt sich die Masse nur äufserlich in die grüne resp. braune Verbindung, im Inneren findet sich ein ziemlich beständiger blauer Körper, der sich an der Luft nur langsam verändert, beim Erwärmen jedoch sofort unter Ammoniakverlust in den braunen Körper verwandelt. Die blaue Verbindung entsteht auch beim Erhitzen der violetten Verbindung in einem Strome trockenen Ammoniakgases auf 60°. Beim Stehen über Schwefelsäure erleidet die violette Verbindung ähnliche Veränderungen, ohne jedoch in die blaue überzugehen. Die braune Substanz ist sehr hygroscopisch und färbt sich durch Wasseraufnahme rasch grün. Wasser und verdünnte Säuren verändern

Ferrocyanmetalle.

wie die violette Verbindung, so auch die Zersetzungsproducte rasch : mit Wasser bildet sich die grüne Verbindung, mit verdünnten Säuren gewässertes Einfach-Cyaneisen-Nickel. In ammoniakhaltigem Wasser, das bei genügendem Ammoniakgehalt sämmtliche Verbindungen wieder in die erste verwandelt, ist diese merklich löslich, doch nimmt die Löslichkeit mit zunehmendem Ammoniakgehalt ab. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Verbindung durch Wasserentziehung rasch braun und zersetzt sie schliefslich gänzlich unter Entwickelung von schwefliger Säure. Eben so wirkt doppelt-schwefels. Kali. Alkalien entwickeln Ammoniak, während, unter Hinterlassung von Nickeloxydulhydrat, die Alkaliferrocyanverbindung in Lösung geht. In Cyankalium ist die Verbindung leicht zu einer gesättigt gelben Flüssigkeit löslich. Die Analysen ergaben für die violette Verbindung die Formel :

$$FeCy + 2(NiCy) + 6NH_3 + 9HO,$$

für die blaue : $FeCy + 2(NiCy) + 4NH_3 + 4HO,$

für die grüne : $FeCy + 2(NiCy) + NH_3 + 9HO,$

für die braune : $FeCy + 2(NiCy) + NH_3 + 4HO.$

(Den Berechnungen ist das Aequivalentgewicht 29,00 für Ni nach Sommaruga (1) zu Grunde gelegt.)

Die violette Verbindung ist Ferrocyan-Diammonium-Nickelammon, oder : $FeCy + \begin{cases} NiCy + 3NH_3 \\ NiCy + 3NH_3 \end{cases} + 9HO$, die blaue Ferrocyan-Ammonium-Nickelammon, oder :

$$FeCy + \begin{cases} NiCy + 2NH_3 + 2HO \\ NiCy + 2NH_3 + 2HO \end{cases},$$

die grüne Ferrocyan-Nickelammonium-Nickel. — Ganz analoge Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Ferrocyankaliumlösungen auf ammoniakalische Kobaltoxydulsalzlösungen, die auch ähnliches Verhalten zeigen. Die ursprüngliche Verbindung ist rosenroth, die ammoniakärmere grün und zuletzt braun. Sie unterscheiden

(1) Jahresber. f. 1866, 243.

sich von den Nickelverbindungen jedoch dadurch, dafs sie durch Einwirkung von Ferridcyankalium bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak sich rasch zu einer intensiv gelbrothen Flüssigkeit auflösen, welches Verhalten durch die Eigenschaft des Kobalts, in Gegenwart von Ammoniak durch oxydirende Substanzen leicht in Oxyd überzugehen, erklärt wird.

Mangano- und Manganidmetalle.

A. Descamps (1) hat die den Ferro- und Ferridcyanmetallen analogen Mangano- und Manganid-Verbindungen untersucht, welche kurz vor ihm Eaton und Fittig (2) beschrieben hatten. Als beste Darstellungsmethode der Kaliumverbindung empfiehlt Er, den durch Eintropfen eines Manganoxydulsalzes in concentrirte Cyankaliumlösung erhaltenen Niederschlag nach dem Auswaschen in warmer concentrirter Cyankaliumlösung aufzulösen, worauf beim Erkalten das dunkelviolett gefärbte Kaliummanganocyanür sich krystallinisch abscheidet. Auch durch Auflösen von Manganoxydulhydrat oder kohlens. Manganoxydul in concentrirter Cyankaliumlösung läfst es sich darstellen. Durch Einleiten von Chlor in die Lösung dieses Salzes erhielt Er hauptsächlich *Manganidcyankalium*, welches jedoch nicht näher beschrieben wird. Es giebt mit Zinklösung versetzt einen rosenrothen Niederschlag, während die Manganoverbindung einen violetten Niederschlag damit giebt.

Kobaltcyanmetalle.

A. Descamps (3) zeigt, dafs auch für das Kobalt zwei wohl unterschiedene Reihen von Doppelcyanüren bestehen, die Kobalto- und Kobaltidcyanüre. — Bei der Auflösung von Cyankobalt in Cyankalium bildet sich bekanntlich durch Oxydation Kobaltidcyankalium; das sich hierbei zuerst bildende Kobaltocyankalium war bisher gänzlich

(1) Compt. rend. LXVI, 628; Bull. soc. chim. [2] IX, 443. — (2) Jahresber. f. 1867, 372. — (3) Compt. rend. LXVII, 330; Zeitschr. Chem. 1868, 592.

Kobaltocyanmetalle.

übersehen worden. Giefst man concentrirte Cyankaliumlösung in ein Cyankobalt enthaltendes Gefäfs, so dafs von letzterem ein Ueberschufs vorhanden ist, und unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung, so erhält man eine grünliche Auflösung von Cyankobalt in Cyankalium. Ueberläfst man diese Flüssigkeit sich selbst, so wird sie bald an der Oberfläche durch Bildung von Kobaltocyankalium roth gefärbt und setzt ein grünes Pulver (Kobaltocyankobaltkalium) ab. Setzt man dagegen gleich einen kleinen Ueberschufs von Cyankalium zu, so erhält man bald eine tiefrothe Lösung von Kobaltocyankalium. Versäumt man jedoch hierbei abzukühlen, so verwandelt sich das Kobaltocyankalium unter Wasserstoffentwickelung sofort in Kobaltidcyankalium. Beim raschen Verdunsten im Vacuum erhält man zwar einzelne rothe Nadeln von Kobaltocyankalium, der gröfste Theil jedoch zersetzt sich. Um das Salz vor rascher Zersetzung zu bewahren, fällt man es aus der wässerigen Lösung mit Alkohol und wascht es damit. Löst man es dann in wenig Wasser, so erhält man eine beständigere und krystallisirbare Lösung. Das Kobaltocyankalium ist roth, sehr zerfliefslich, unlöslich in Alkohol und Aether; veränderlich an der Luft, hält es sich ziemlich gut unter Alkohol. Beim Kochen seiner Lösung bildet sich Kobaltidcyankalium und Kobaltsesquioxyd : eine Spur Kali begünstigt sehr die Oxydation und Cyankalium bewirkt sie fast augenblicklich in verdünnten Lösungen. Das Kobaltocyannatrium und Kobaltocyanbaryum besitzen dieselbe Farbe. Mit Metallsalzlösungen giebt Kobaltocyankalium folgende Reactionen :

Mit schwefels. Zink :	röthlicher Niederschlag.
„ schwefels. Mangan :	fleischfarbener Niederschlag.
„ Bleiacetat :	gelber Niederschlag.
„ Quecksilberoxydsalz :	orangefarbiger Niederschlag.
„ Cadmiumsulfat :	rosenrother Niederschlag.

Versetzt man eine concentrirte Auflösung von Kobaltnitrat mit einer alkalischen concentrirten Cyankobaltlösung, so

Kobaltocyanmetalle.

erhält man einen grünen Niederschlag von Kobaltocyankobaltkalium, $CoCy_3 . KCo$. Diese Verbindung erhält man auch durch Uebergiefsen von Cyankobalt mit Kalilösung. Unlöslich in Wasser, beständig in trockenem Zustand, ist es in Cyankalium sehr löslich und liefert wieder Kobaltocyankalium. — Farblose Kobaltidcyankaliumlösung liefert, mit Natriumamalgam behandelt, rasch eine rothe Kobaltocyankaliumlösung. Ebenso liefert Manganidcyankalium Manganocyankalium; zugleich bildet sich etwas grünes Manganocyanmangankalium. Endlich wird eine Lösung von Chromidcyankalium sofort durch Bildung von Chromocyankalium roth gefärbt. Die Lösung dieses Salzes wird durch Verdünnen mit Wasser zersetzt : sie wird durch die Wärme zersetzt. Sie giebt mit den Metallsalzlösungen verschiedene Reactionen :

Mit Zinksalzen : einen rothbraunen Niederschlag.
" Chromsalzen : einen grünen Niederschlag.
" Kobaltsalzen : einen rothen Niederschlag.
" Mangansalzen : einen grünen Niederschlag.

Nitroprussidmetalle.

W. Weith (1) thut dar, dafs im Nitroprussidnatrium das durch Natronhydrat abscheidbare Eisen schon vorher im Oxydzustande vorhanden ist, und dafs sich dieses abscheidbare Eisen zum Eisen des sich bildenden Ferrocyannatriums wie 1 : 5 verhält. Gestützt hierauf giebt Er dem Nitroprussidnatrium die Formel :

$$\left.\begin{matrix}[(\mathrm{CN})_6\overset{''}{\mathrm{Fe}}]_5 \\ (\mathrm{NO})_5\overset{'''}{\mathrm{Fe}}\mathrm{Na}_{12}\end{matrix}\right\} + 10\,\mathrm{H_2O},$$

wo also das Nitroprussidnatrium als fünffaches Ferrocyannatrium erscheint, in dem 5 Na durch 5 NO und 3 Na durch $\overset{'''}{Fe}$ vertreten sind. Die Constitution ist also, wenn man das Nitroxyl (NO) trivalent annimmt :

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 312; Zeitschr. Chem. 1868, 104.

Nitroprussidmetalle.

$$\begin{array}{ccccccccc} & & & & \overset{''}{Fe} & & & & \\ & & & \diagup & & \diagdown & & & \\ Na_2 & & Na_2 & & Na_2 & & Na_2 & & Na_2 \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ Cfy & & Cfy & & Cfy & & Cfy & & Cfy \\ | & & | & & | & & | & & | \\ N\Theta & - & N\Theta & - & N\Theta & - & N\Theta & - & N\Theta \\ \rightarrow & & & & & & & & \leftarrow \end{array}$$

Die Zersetzung mit Natronhydrat erfolgt nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}[(\Theta N)_6\overset{''}{Fe}]_5 \\ (N\Theta)_5\overset{'''}{Fe}Na_{12}\end{matrix}\right\} + 13\left.\begin{matrix}Na\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 5\left.\begin{matrix}(\Theta N)_6\overset{''}{Fe}\\Na_4\end{matrix}\right\} + 5\left.\begin{matrix}N\Theta\\Na\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Fe}\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 5\,H_2\Theta.$$

Umgekehrt stellte Weith das Nitroprussidnatrium synthetisch dar nach der Gleichung :

$$10\left.\begin{matrix}(\Theta N)_6\overset{''}{Fe}\\Na_4\end{matrix}\right\} + Fe_2\Theta_3 + 10\left.\begin{matrix}N\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2\left.\begin{matrix}[(\Theta N)_6\overset{''}{Fe}]_5 \\ (N\Theta)_5\overset{'''}{Fe}Na_{12}\end{matrix}\right\} + 13\,H_2\Theta,$$

durch Versetzen einer Lösung von Kaliumnitrit und Ferrocyankalium mit stark verdünnter Schwefelsäure und Eisenchlorid. Nach dreitägigem Stehen wurde die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat neutralisirt und mit Kupfersulfat gefällt. Das Nitroprussidkupfer erwies sich als völlig rein; es bildete sich nahezu die theoretische Menge.

Weith untersuchte auch wiederholt die Einwirkung des Natriumamalgams. Gasentwickelung findet hierbei nicht statt (1). Die den Krystallen (2) gegebene Formel $\Theta_6N_5H_3Fe_2Na_4 + 10\,H_2\Theta$ bestätigte sich nicht. Die farblosen Krystalle sind ein Zersetzungsproduct der ursprünglichen Verbindung. Der durch Alkohol erhaltene Niederschlag ist äufserst leicht veränderlich. Schon nach wenigen Stunden zersetzt sich seine wässerige Lösung in der Kälte. Es entweicht Ammoniak, die Flüssigkeit trübt sich unter Abscheidung von Eisenoxyd und zuletzt ist die ganze Flüssigkeit in eine Lösung von Ferrocyannatrium übergegangen. Die oben erwähnten Krystalle waren Ferrocyan-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 288. — (2) Jahresber. f. 1865, 292.

Nitroprussidmetalle.

natrium (1) mit nur geringer Beimengung des ursprünglichen Productes. Es gelang nicht, aus dem ersten Einwirkungsproduct reine Verbindungen zu erhalten. Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitroprussidnatrium in alkoholischer Lösung bildete sich ein beträchtlicher Niederschlag, der aus dem Einwirkungsproduct und einer Verbindung von Nitroprussidnatrium und Natronhydrat (2) bestand, die in Alkohol unlöslich ist. Ausscheidung von Eisenoxyd hatte nicht stattgefunden. Der Niederschlag wurde mit wenig Wasser aufgenommen, mit Essigsäure neutralisirt und durch Alkohol gefällt; Natriumacetat und Nitroprussidnatrium gingen in Lösung, während das Reductionsproduct sich in Form öliger Tropfen abschied, die nicht krystallisirten. Durch Zusammenbringen der Lösung derselben mit Kupfersulfat wurde ein dunkelpurpurfarbiger Niederschlag erhalten. Die Baryumverbindung, mit Chlorbaryum ausgefällt, ist ein hellgelber krystallinischer Niederschlag, der schon beim Auswaschen dunkelmoosgrüne Farbe annimmt. Bei der Einwirkung in wässeriger Lösung wird wahrscheinlich das Nitroxyl in die Gruppe NH_2 verwandelt, bei der in alkoholischer Lösung findet Entziehung von Nitroxyl und Substitution durch Natrium statt. Die bei ersterer entstehenden Producte zeigen beinahe dasselbe Verhältnifs von Cyan

(1) Das so erhaltene Ferrocyannatrium unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Salze $\left.\begin{matrix}(CN)_6Fe\\ Na_4\end{matrix}\right\} + 12\,H_2O$. Es stellt lange, vollständig farblose Nadeln dar, die dem klinorhombischen System angehören. Gewöhnlich zeigt sich die Combination der vorherrschenden Längsflächen mit dem Prisma und der hinteren und vorderen Hemipyramide. In den Krystallen bemerkt man Blasen mit Flüssigkeitseinschlufs. Die Wasserbestimmung ergab 36 pC. $\left.\begin{matrix}(CN)_6Fe\\ Na_4\end{matrix}\right\} + 9\,H_2O$ verlangt 34,76 pC. Man kann dieselbe Verbindung erhalten, wenn man eine wässerige Lösung von Ferrocyannatrium zum Sieden erhitzt und dann so lange Alkohol zusetzt, bis eben eine Trübung entsteht. Beim Erkalten krystallisirt dann das farblose Salz in oft mehrere Zoll langen Nadeln aus. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 297.

zu Metall, wie das Nitroprussidnatrium, und entwickeln mit Alkalien beträchtliche Mengen von Ammoniak; die Producte aus der alkoholischen Lösung enthalten weit mehr Metall und entwickeln nur sehr wenig Ammoniak. Sie liefern beide, wie die Nitroprussidverbindungen, durch Erhitzen mit Natronlauge unter Abscheidung von Eisenoxyd Ferrocyannatrium. Bringt man die Reductionsproducte mit oxydirenden Substanzen zusammen, so erhält man eine undurchsichtige Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser eine intensive, prachtvoll blaue oder violette Färbung zeigt, fast genau dieselbe Nuance wie beim Zusammentreffen von Schwefelmetallen mit Nitroprussiden. Die Reaction ist äufserst empfindlich. Beim Zusammentreffen mit Ammoniak oder Schwefelammonium verschwindet die Färbung sofort. Am schönsten wird sie durch Chlorkalk, oder durch Kaliumnitrit und Schwefelsäure hervorgerufen. Salpetersäure erzeugt dieselbe nicht sofort, sondern erst beim Zusammentreffen mit Zink und vorausgegangener Bildung von salpetriger Säure. — Bei Einwirkung des Natriumamalgams in der Hitze tritt sofortige Zersetzung ein :

Nitroprussidmetalle.

$$\left.\begin{matrix}[(\mathrm{CN})_6\overset{''}{\mathrm{Fe}}]_5 \\ (\mathrm{N\Theta})_5\overset{'''}{\mathrm{Fe}}\mathrm{Na}_{12}\end{matrix}\right\} + 3\,\mathrm{NaH\Theta} + 5\,\mathrm{Na} + 25\,\mathrm{H}$$

$$= 5\left.\begin{matrix}(\mathrm{CN})_6\overset{''}{\mathrm{Fe}} \\ \mathrm{Na}_4\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{\mathrm{Fe}} \\ \mathrm{H}_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 5\,\mathrm{H_2\Theta} + 5\,\mathrm{NH_3}.$$

Bei der Electrolyse des Nitroprussidnatriums (1) trat bei Anwendung von vier Grove'schen Elementen und einer Concentration von 1 Th. Nitroprussidnatrium und 6 Th. Wasser gleich Anfangs an beiden Polen Gasentwickelung auf, und zwar bildete sich am negativen Pole Ammoniak und Cyanammonium, am positiven Stickoxyd. Die letzten Producte waren am positiven Pole Berlinerblau, Ferro- und Ferridcyanwasserstoff, am negativen Nitroprussideisen

(1) Jahresber. f. 1863, 305.

Nitroprussidmetalle.

und eine Verbindung, die mit dem Product der Einwirkung von Natriumamalgam auf wässerige Nitroprussidnatriumlösung übereinstimmte. Bei Anwendung einer Lösung von 1 Th. Nitroprussidnatrium in 15 Th. Wasser fand Anfangs am positiven Pol Abscheidung von Berlinerblau statt, während sich gleichzeitig ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff entwickelte. Am negativen Pol hatte sich braunes Nitroprussideisen abgeschieden, während keine Spur von Gas gebildet wurde. Nach Entfernung der festen Einwirkungsproducte trat dann am positiven Pol Stickoxyd, Ferro- und Ferridcyanwasserstoff auf, während sich am negativen Pole Ammoniak entwickelte und die oben erwähnte Verbindung bildete.

Brom wirkt auf Nitroprussidnatrium bei Temperaturen bis zu 100° nicht ein. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre dagegen auf 120 bis 140° findet vollständige Zersetzung statt. Es bilden sich Gase, Kohlensäure und Blausäure in ganz beträchtlicher Menge. Als Hauptproduct erhält man stets, selbst bei Bromüberschufs, neben Bromnatrium braunes krystallinisches Nitroprussideisen. — Eine angesäuerte wässerige Lösung von Nitroprussidnatrium färbt Jodkaliumstärkepapier intensiv blau. Indessen wird in der Kälte beim Zusammentreffen von Nitroprussidnatrium mit Jodwasserstoff nur wenig Jod abgeschieden. Beim gelinden Erwärmen findet dagegen vollständige Zersetzung statt. Das Anfangs sich reichlich abscheidende Jod wirkt selbst wieder ein; es entsteht Jodcyan, Cyanwasserstoff und als Hauptproduct Nitroprussideisen. — Wird Nitroprussidnatrium für sich unter Luftabschlufs im bedeckten Tiegel erhitzt, so bleibt unter lebhafter Gasentwickelung eine dunkele Masse zurück, die an Wasser unter Zurücklassen von Eisenoxyd Ferrocyannatrium abgiebt. Die Lösung ist neutral und enthält kein Cyannatrium. — Die Oxydation mit Kaliumpermanganat (1) findet weder in neutra-

(1) Jahresber. f. 1858, 172.

ler, noch in saurer Lösung, noch beim Erhitzen statt, dagegen leicht in alkalischer Lösung, unter Bildung von salpeters. Salzen und Ferridcyanverbindungen.

Baryumdoppelcyanmetalle.

P. Weselsky (1) theilt vorläufig mit, dafs die von Ihm früher (2) zur Darstellung von Baryumplatincyanür angegebene Methode, nämlich die gegenseitige Einwirkung von Platinchlorür, kohlens. Baryt und verdünnter Blausäure, auch zur Darstellung der Baryumdoppelcyanide anderer Metalle sich anwenden lasse, indem man das Platinchlorür durch die Nitrate, Carbonate, Cyanide, Acetate, am Besten aber durch lösliche Sulfate der Metalle ersetze. Auf diese Weise habe Er Doppelverbindungen von Nickel, Kobalt, Zink, Cadmium, Kupfer, Silber und Palladium dargestellt.

Zur Darstellung des Baryumplatincyanürs könne man das Platinchlorür auch durch Platinchlorid ersetzen, wobei die Reaction mit gröfster Leichtigkeit, entsprechend der Gleichung : $PtCl_4 + 3\,BaCO_3 + 4\,HCy = BaPtCy_4 + 2\,BaCl_2 + 2\,H_2O + 3\,CO_2 + O$ erfolge.

Cyanquecksilber.

Emil Hirschberg (3) findet, dafs zur Darstellung von Cyanquecksilber man am Besten Berlinerblau mit Quecksilberoxyd und Wasser erhitzt, und zwar erstere zu gleichen Theilen (wie diefs Scheele (4) schon angegeben hat).

Cyansilber und Chlorschwefel.

R. Schneider (5) untersuchte das Verhalten des Cyansilbers zu Schwefelchlorür, die Er in dem Verhältnifs von 4 : 2 Th., mit 12 Th. Schwefelkohlenstoff vermischt, zusammenbrachte. Nach kurzer Zeit findet unter Wärmeentwickelung eine Reaction statt; filtrirt man von dem ungelöst bleibenden Chlorsilber ab, so scheidet das Filtrat beim

(1) J. pr. Chem. CIII, 566; Instit. 1868, 296. — (2) Jahresber. f. 1856, 441. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 435. — (4) Vgl. Gmelin's Handbuch IV, 409. — (5) Berl. Acad. Ber. 1868, 31; J. pr. Chem. CIV, 83; Zeitschr. Chem. 1868, 504; Bull. soc. chim. X, 372.

Cyansilber und Chlorschwefel.

Erkalten farblose Krystallblätter ab, die einen stechend riechenden, reizenden Dampf ausstofsen, sehr bald aber, selbst im zugeschmolzenen Glasrohr, hell- bis dunkelgelb sich färben. Die Zusammensetzung wurde schwankend, im Allgemeinen der Formel GNS sich nähernd gefunden. Die gelb gewordene Substanz giebt beim Erwärmen auf 25 bis 30° ein heftig riechendes Sublimat von Cyansulfid G_2N_2S, während der Rückstand ein geruchloses, orangefarbiges, krystallinisches Pulver bildet, das nach dem Auskochen mit Schwefelkohlenstoff nahezu die Zusammensetzung $G_2N_2S_3$ zeigt.

Cyansäure.

L. Troost und P. Hautefeuille (1) stellten Untersuchungen an über einige Eigenschaften der Cyansäure. Die Dampfdichte der Cyansäure wurde bei 100° gleich 1,51, bei 440° gleich 1,50 gefunden (berechnet 1,488). Die Formel CyΘH entspricht also 2 Vol. Dampf. — Für flüssige Cyansäure wurden folgende Ausdehnungscoëfficienten gefunden:

Mittlerer Ausdehnungscoëfficient von	— 20° bis	— 14°	= 0,0003300
" " "	20° "	0°	= 0,0006999
" " "	3° "	0°	= 0,0008450.

Der Ausdehnungscoëfficient wächst also sehr rasch mit zunehmender Temperatur, wie für sehr flüchtige Flüssigkeiten. Bei 0° ungefähr trübt sich die Flüssigkeit durch Bildung von Cyamelid und das Volum nimmt mit steigender Temperatur ab. Bald ist die Abnahme sehr beträchtlich und es erzeugt sich immer rascher Cyamelid unter heftigen Detonationen, begleitet von Lichterscheinungen. — Das specif. Gew. der flüssigen Cyansäure wurde gefunden 1,1558 bei — 20°. Daraus berechnet sich für 0° das specif. Gew. 1,140.

L. Troost und P. Hautefeuille (2) bestimmten auch die Verhältnisse der Umwandlung der Cyansäure in ihre

(1) Compt. rend. LXVII, 1195; Ann. Chem. Pharm. CL, 135; Zeitschr. Chem. 1869, 149. — (2) Compt. rend. LXVII, 1345; Zeitschr. Chem. 1869, 188.

Cyansäure.

Isomeren und der umgekehrten Verwandlung. Das Cyamelid und die Cyanursäure verwandeln sich unter 150° nicht in bemerkbarer Weise in Cyansäure. Gegen 440° ist die Umwandlung sehr energisch, vollzieht sich aber unter theilweiser Zersetzung; unter 350° findet keine Zersetzung statt. Der Grad der Umwandlung ergiebt sich aus der Spannung der entstehenden Cyansäure, der Transformations-Tension :

Temperatur	Transformations-Tension
160°	56mm
170	68
180	94
195	125
215	157
227	180
251	285
330	740
350	1200

Temperaturerhöhung erhöht die Spannung, aber diese nimmt allmälig, nach Verlauf mehrerer Stunden oder Tage, wieder den früheren Werth an, sobald man zur anfänglichen Temperatur zurückkehrt. Ueber 150° erhält man bei der Rückverwandlung Krystalle von Cyanursäure, durchsichtig und in Wasser löslich; unter 150° das unlösliche und amorphe Cyamelid.

Amidodicyansäure.

Von dem Dicyandiamid, $C_2H_4N_4$ (1), lassen sich durch successiven Ersatz von NH durch Θ zwei Derivate möglicherweise ableiten, nämlich $C_2H_3N_3Θ$ und $C_2H_2N_2Θ_2$. Letzteres hätte die Formel der Dicyansäure von Pönsgen (2); ersteres ist jetzt von F. Hallwachs (3) näher untersucht und als *Amidodicyansäure* (oder Dicyanamidosäure) bezeichnet worden. Zur Darstellung derselben kocht

(1) Jahresber. f. 1862, 356. — (2) Jahresber. f. 1863, 311. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 517; Chem. Centr. 1868, 689; ausführlicher in Seiner Dissertation, Tübingen 1869.

Amido-dicyansäure.

man Dicyandiamid mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Barythydrat etwa 3 bis 4 Stunden lang, wobei reichliche Ammoniakentwickelung stattfindet, aber zugleich auch in Folge weiterer Zersetzung der Amidodicyansäure eine nicht unbedeutende Abscheidung von kohlens. Baryt erfolgt. Man entfernt hierauf überschüssigen Baryt mit Kohlensäure, kocht und filtrirt; das Filtrat wird mit Salpetersäure schwach angesäuert und durch Zusatz von salpeters. Silber amidodicyans. Silber, $Ɵ_2H_2AgN_3Θ$, als weifser käsiger Niederschlag erhalten. Die Entstehung der Amidodicyansäure erklärt sich nach folgender Gleichung :

$$Ɵ_2H_4N_4 + H_2Θ = Ɵ_2H_3N_3Θ + NH_3.$$

Gleichzeitig zerfällt aber ein grofser Theil des Dicyandiamids in Cyansäure und Cyanamid, welches letztere wieder theilweise in Dicyandiamid übergeht:

$$Ɵ_2H_4N_4 + H_2Θ = ƟHNΘ + ƟH_2N_2 + NH_3.$$

Die Cyansäure zerfällt zum Theil weiter in Kohlensäure und Ammoniak, theils wurde sie nach einigem Kochen noch unzersetzt in der Lösung nachgewiesen. Das Cyanamid konnte besonders bei Anwendung heifs gesättigten Barytwassers oder concentrirter Kalilauge nachgewiesen werden. Ein Theil fand sich in das polymere Melamin verwandelt, ein anderer Theil wurde nach Zerstörung der Cyansäure mittelst Salpetersäure durch Silberlösung und Ammoniak in Gestalt der gelben Silberverbindung (1) erhalten, die nahezu die Zusammensetzung $ƟNAg_2$ hatte und nach Abscheidung des Silbers durch Schwefelwasserstoff Krystalle von Cyanamid lieferte.

In gröfserer Menge wurde die Amidodicyansäure durch Vermischen der Lösungen von 1 Th. Cyanamid und 2 Th. cyans. Kali, nach längerem Stehen erhalten. Nach 24 Stunden erwärmt man im Wasserbad, säuert die Lösung mit

(1) Jahresber. f. 1858, 119.

Salpetersäure an und fällt mit Silberlösung die Amidodicyansäure aus. Sehr rasch erfolgt die Verbindung des Cyanamids mit cyans. Kali zu amidodicyans. Kali, wenn beide Körper trocken vermengt und gelinde erwärmt werden; doch mufs man dabei eine in höherer Temperatur stattfindende heftige Reaction vermeiden.

Amidodicyansäure.

Die Amidodicyansäure, $C_2H_3N_3O$, wird aus dem Silbersalz durch Behandlung mit nicht überschüssiger verdünnter Salzsäure erhalten und scheidet sich bei langsamem Erkalten in langen spiefsförmigen Nadeln oder in rosettenförmig angeordneten kleinen Krystallen ab. Schon bei 100° zersetzt sie sich allmälig. Ihre wässerige Lösung reagirt sauer und treibt aus kohlens. Metalloxyden die Kohlensäure aus. Sie fällt salpeters. Silber weifs. Durch concentrirte Säuren wird sie, namentlich beim Erwärmen, unter Aufbrausen zersetzt. Auch beim Kochen ihrer wässerigen Lösung zersetzt sie sich allmälig unter Abscheidung eines schwerlöslichen Körpers. Beim Erhitzen der trockenen Säure giebt sie zuerst ein weifses Sublimat, schmilzt hierauf und hinterläfst einen mellonartigen Rückstand. Das *Kalisalz* der Säure $C_2H_2KN_3O$, durch Zersetzung des Silbersalzes durch Chlorkalium dargestellt, ist in Wasser sehr leicht löslich, efflorescirend. Das *Natronsalz*, $C_2H_2NaN_3O$, in gleicher Weise dargestellt, wird in weifsen Krystallrinden erhalten. Das Ammoniaksalz, durch Sättigen der Säure mit Ammoniak erhalten, krystallisirt in farblosen Nadeln. Das *Barytsalz*, $C_2H_2N_3BaO + 1^1/_2\, H_2O$, aus dem Silbersalz mit Chlorbaryum erhalten, trocknet zu einem Syrup ein, der allmälig krystallinisch erstarrt. In heifsem absolutem Weingeist ist es wenig löslich und scheidet sich daraus in kleinen Würfeln aus. Das *Kupfersalz*, $C_2H_2CuN_3O + 2\,H_2O$, ist besonders characteristisch für die Säure. Es bildet grofse himmelblaue Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, leichter löslich in der Wärme. Die kochende Lösung scheidet basisches Salz, $C_2HCu_2N_3O + 2\,H_2O$, in Gestalt eines dunkelgrünen Pulvers aus. Dieses

Amido-dicyansäure.

löst sich in Mineralsäuren leicht auf, in Essigsäure nur beim Erwärmen. Beim Erkalten scheidet sich wieder das ursprüngliche blaue Salz ab. Beide Kupfersalze werden beim Erwärmen auf 100° schwarz und entwickeln beim Glühen kupferhaltige Dämpfe. Das schon erwähnte Silbersalz, $Ɵ_2H_2AgN_3Θ$, ist ein in kaltem und warmem Wasser unlösliches Pulver, schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, leicht löslich in Ammoniak. Beim Kochen mit mäfsig verdünnter Salpetersäure löst es sich unter theilweiser Zersetzung und Aufbrausen; beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Silbersalzes wieder krystallinisch ab. Auch die ammoniakalische Lösung setzt beim Verdunsten kleine glasglänzende Nadeln des Silbersalzes ab. Sättigt man mäfsig concentrirtes Ammoniak mit dem amorphen Silbersalz in der Wärme und kühlt hierauf ab, so bilden sich grofse glänzende tafelförmige Krystalle, die Ammoniak enthalten, das sie an der Luft sogleich verlieren, wobei sie weifs und undurchsichtig werden.

Hallwachs giebt der Amidodicyansäure, indem Er von der Formel:

$$NH = Ɵ\langle{}^{NH}_{NH}\rangle Ɵ = NH$$

für das Diacyandiamid ausgeht, die Structurformel:

$$Θ = Ɵ\langle{}^{NH}_{NH}\rangle Ɵ = NH.$$

Durch eine abermalige Ersetzung von NH durch Θ würde man zu Dicyansäure gelangen. Uebrigens erwähnt Hallwachs, dafs Er bei Wiederholung des Versuchs von Pönsgen, durch Erwärmen von Harnstoff mit Cyanjodid, wesentlich Ammelid erhalten habe, dessen Eigenschaften mit denen des s. g. Cyanharnstoffs nahe übereinstimmen, und Er vermuthet hiernach, dafs die Dicyansäure von Pönsgen nur Cyanursäure gewesen sein dürfte.

Kohlenwasserstoffe.

Schorlemmer (1) glaubt zwischen dem Siedepunkt der gesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und ihrer Structur bestimmte Beziehungen zu finden, ähnlich wie diefs Kopp (2) für die aromatischen Kohlenwasserstoffe gethan hat. Er unterscheidet vier Abtheilungen solcher Kohlenwasserstoffe :

1) Solche, welche ihre Kohlenstoffatome in einer einfachen Kette enthalten, z. B. $CH_3 . CH_2 \ldots\ldots CH_2 . CH_3$.

2) Solche, welche 1 At. Kohlenstoff mit 3 anderen Kohlenstoffatomen direct verbunden enthalten (Isopropylform), z. B. :

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH . CH_2 \ldots\ldots\ldots CH_2 . CH_3.$$

3) Solche, welche 2 At. Kohlenstoff in der Isopropylform enthalten, z. B. :

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH . CH_2 \ldots\ldots\ldots CH_2 . CH\left\langle\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right. .$$

4) Solche, welche 1 At. Kohlenstoff (3) mit 4 anderen Kohlenstoffatomen direct verbunden enthalten, z. B. :

$$\begin{matrix} & CH_3 & \\ & \vdots & \\ & CH_2 & \\ & | & \\ CH_3 - & C & - CH_3 \\ & | & \\ & CH_2 & \\ & \vdots & \\ & CH_3. & \end{matrix}$$

Die nach der ersten Art gebildeten Kohlenwasserstoffe, zu welchen Schorlemmer namentlich den Hexylwasserstoff (aus Korksäure, Mannit und Steinöl) und Heptyl-

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVI, 367; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 219; Chem. Centr. 1868, 661. — (2) Jahresber. f. 1867, 65. — (3) Diese Verbindungsweise der Kohlenstoffatome könnte indessen auch mehrmals sich wiederholen.

Kohlenwasserstoffe.

wasserstoff (aus Azelsäure) rechnet, sieden bei höherer Temperatur als die isomeren Kohlenwasserstoffe von anderer Structur. Die Differenz ihrer Siedepunkte beträgt für CH_2 31°.

Die Siedepunkte der der zweiten Abtheilung zugehörigen Kohlenwasserstoffe (Amylwasserstoff 30°, Aethylbutyl 62°, Aethylamyl 91° und Octylwasserstoff von Caprylalkohol 124°) zeigen für je CH_2 gleichfalls eine Differenz der Siedepunkte von 31°.

Die Kohlenwasserstoffe der dritten Abtheilung (Diisopropyl 58°, Dibutylamyl 109°, Butylamyl 132°, Diamyl 158°) zeigen für je CH_2 die Differenz der Siedepunkte von 25°.

Von der vierten Abtheilung ist nur das Carbdimethyldiäthyl (bei 86° siedend) bekannt.

Bekanntlich widerstehen die gesättigten Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} in der Kälte kräftig der Einwirkung der Oxydationsmittel. Schorlemmer hatte früher (1) gefunden, daſs der Hexylwasserstoff bei Behandlung mit einer concentrirten Lösung von Chromsäure hauptsächlich Kohlensäure und Essigsäure liefert. Eine Mischung von Braunstein und Schwefelsäure, sowie Uebermangansäure verbrennt ihn vollständig zu Kohlensäure (und Wasser). Schorlemmer hat jetzt (2) die bei der Einwirkung der Salpetersäure entstehenden Producte einer genaueren Untersuchung unterworfen. Rauchende Salpetersäure ist in der Kälte, auch nach sehr langer Berührung, ohne Einwirkung, wirkt aber bei gelindem Erwärmen ziemlich stürmisch ein. Salpetersäure von 1,4 specif. Gew. verhält sich ähnlich, doch ist die Einwirkung weniger lebhaft. Die Behandlung wurde in einem etwa 1 Liter fassenden Glasgefäſs vorgenommen, dessen mehrere Fuſs langer Hals von

(1) Lond. R. Soc. Proc. XVI, 38. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XVI, 372; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 214; Zeitschr. Chem. 1868, 542; Chem. Centr. 1868, 660.

Kohlenwasserstoffe.

kaltem Wasser umgeben war. Die Kohlenwasserstoffe (Hexylwasserstoff und Octylwasserstoff aus Petroleum und Diamyl) wurden mit der Salpetersäure so lange gekocht, als noch rothe Dämpfe entwichen, hierauf in einer Retorte das unzersetzte Oel und die Salpetersäure abdestillirt und der Rückstand noch im Wasserbade zur völligen Entfernung der Salpetersäure erhitzt. Aus dem Rückstand schieden sich beim Erkalten farblose Krystalle aus, die in einer syrupdicken Flüssigkeit vertheilt waren. Durch Zusatz von Wasser wurden die Krystalle gelöst, während ein gelbes Oel sich abschied. Die durch Verdunsten wieder erhaltenen Krystalle wurden durch Behandlung mit kaltem Aether von anhängendem Oel befreit und gaben sich als Bernsteinsäure zu erkennen. Ihr Schmelzpunkt war 180°; sie zeigten die characteristischen Reactionen der Bernsteinsäure. Die daraus dargestellten Kalk- und Silbersalze ergaben annähernd den Metallgehalt der bernsteins. Salze, doch zeigte sich namentlich bei der Säure aus Hexylwasserstoff eine Abweichung, welche die Beimengung anderer Säuren wahrscheinlich macht.

Das oben erwähnte gelbe Oel ist stickstoffhaltig, nicht unzersetzt flüchtig und wird durch Kalilauge in ein rothes Harz verwandelt. In rauchender Salpetersäure ist es löslich und wird durch Kochen damit in eine weifse feste Substanz verwandelt, die aus Weingeist in grofsen platten Nadeln krystallisirt. Ihre geringe Menge verhinderte die genauere Untersuchung derselben.

Unter den flüchtigen Producten fand Schorlemmer eine kleine Menge fetter Säuren, die bei dem Diamyl aus Valeriansäure, Oenanthylsäure und Capronsäure zu bestehen schienen, sowie Nitrile der fetten Säuren, deren Siedepunkt bei etwa 230 bis 235° lag. Sie entwickelten beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung Ammoniak.

Bei der Oxydation von Amylalkohol (der aus dem Amylwasserstoff des pensylvanischen Steinöls dargestellt worden war) mittelst einer kalten Mischung von 2 Th. chroms.

Kohlenwasserstoffe.

Kali und verdünnter Schwefelsäure (10 Wasser, 3 concentrirte Schwefelsäure) wurde zuerst Geruch nach Valeral, dann nach Baldriansäure beobachtet. Die bei der Destillation übergehende Flüssigkeit wurde mit kohlens. Natron gesättigt und ein ungelöst bleibendes Oel von der Lösung getrennt. Aus der Lösung schieden sich auf Zusatz von Schwefelsäure Oeltropfen ab, die nach Valeriansäure rochen. Durch fractionirte Destillation wurde eine Trennung versucht; die rückständige Flüssigkeit roch nach Essigsäure und gab ein Silbersalz, das annähernd den Silbergehalt des essigs. Silbers besafs (63,5 pC. Silber). Das oben erwähnte neutrale Oel liefs sich in einen zwischen 95 und 105° und einen höher siedenden Theil (dem Geruch nach Baldriansäure-Amyläther) trennen. Die Zusammensetzung des ersten Theils nähert sich der des Valerals, sein Geruch ist aber, verschieden von dem des letzteren, obstartig; mit sauren schwefligs. Alkalien giebt er eine krystallinische Verbindung. Schorlemmer hält diesen Körper für ein Aceton.

Wegen der kleinen Menge (3 Grm.) des zu dem Versuch verwendbaren Amylalkohols konnten keine sicheren Resultate erzielt werden, und die Angaben, dafs Baldriansäure, Essigsäure, Baldriansäure-Amyläther und ein Keton entstanden seien, beruhen wesentlich auf dem Geruch der Substanzen.

Paraffin.

C. H. Gill und Ed. Meusel (1) discutiren zunächst die Frage, ob das in Fabriken bereitete Paraffin ein gesättigter Kohlenwasserstoff sei, oder ob es zu den *Olefinen*, C_nH_{2n}, gehöre, wie diefs meistens angenommen wird. Das von Ihnen verwendete Paraffin schmolz bei 56°; der Schmelzpunkt erhöhte sich aber durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff auf 60°. Die Analyse ergab 85,5 pC. Kohlenstoff und 14,9 pC. Wasserstoff, zu-

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 466; Zeitschr. Chem. 1869, 65.

Paraffin.

sammen 100,4 pC. Die Formel C_nH_{2n} verlangt in 100 Th. 85,7 Kohlenstoff und 14,3 Wasserstoff, welcher Zusammensetzung die gesättigten Kohlenwasserstoffe sich um so mehr nähern, je gröfser die Anzahl der Kohlenstoffatome ist. Für $C_{60}H_{122}$ z. B. beträgt der Kohlenstoffgehalt 85,5 pC., der Wasserstoffgehalt 14,5 pC.

Die Analyse ist also für derartige Kohlenwasserstoffe nicht entscheidend. Das Paraffin wird von rauchender Schwefelsäure, selbst von gewöhnlicher englischer Schwefelsäure geschwärzt, ohne dafs sich Sulfosäuren bilden; auch noch verdünntere Säure schwärzt es beim Erhitzen auf 60 bis 80°, ohne Bildung einer als Barytsalz löslichen Säure. Beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffgas auf 50 bis 100° erleidet sein Schmelzpunkt keine Veränderung und es nimmt Nichts davon auf. Mit Brom und Wasser dem Sonnenlicht ausgesetzt erweicht es, indem das Brom verschwindet. Die Hälfte des Broms findet sich als Bromwasserstoffsäure im Wasser gelöst. Paraffin wird von verdünnten Lösungen unterchloriger Säure nicht verändert, während Ceten nach Carius (1) sich damit unter Wärmeentwickelung verbindet. Indem die Verfasser noch hervorheben, dafs Paraffin in Mineralölen vorkomme, welche keinen bestimmt characterisirten Kohlenwasserstoff von der Formel C_nH_{2n} enthalten, schliefsen die Verf., dafs nach Allem das Paraffin zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen gehöre. Sie haben ferner die Producte der Oxydation des Paraffins mit Chromsäure, sowie mit Salpetersäure untersucht. 2 Th. chroms. Kali, 3 Th. Schwefelsäure (die mit ihrem doppelten Volum Wasser verdünnt wurde) wurden unter Zusatz von wenig Braunstein, wodurch die Einwirkung wesentlich erleichtert wird, mit 2½ bis 4 Th. Paraffin 3 oder 4 Tage lang gekocht. Nach dem Erkalten wurde der abgeschiedene Harzkuchen mit kohlens. Natron ausgekocht, die

(1) Jahresber. f. 1863, 533.

Paraffin. milchige Flüssigkeit noch heifs mit ihrem halben Volum 88 procentigen Weingeist versetzt, wodurch das suspendirte Paraffin sich abschied. Beim Erkalten gelatinirte die alkoholische Flüssigkeit, indem sich ein Natronsalz ausschied, das nach dem Pressen wesentlich aus cerotins. Natron bestand. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist zeigte die abgeschiedene Säure den Schmelzpunkt 65°; in Bleisalz verwandelt wurde dieses wiederholt durch kochenden starken Weingeist ausgezogen. Der Rückstand endlich gab eine, nach Krystallisationen aus Alkohol und Aether bei 78° schmelzende Säure, die mit der *Cerotinsäure*, $C_{27}H_{54}O_2$, genau übereinstimmte. Auch die Analyse des Silbersalzes bestätigte diefs. Aufserdem wurden viele Säuren derselben homologen Reihe von niederem Aequivalent gebildet, namentlich auch viel Essigsäure.

Als Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf Paraffin waren schon früher (1) Bernsteinsäure, sowie Buttersäure und Baldriansäure beobachtet worden. Gill und Meusel fanden nun bei Behandlung von Paraffin mit seinem 5- bis 6fachen Volum käuflicher Salpetersäure von 1,3 specif. Gew., die mit $1^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt wurde, dafs zunächst feste fette Säuren, deren Schmelzpunkt bis 76° erhöht werden konnte, entstehen, so dafs wahrscheinlich auch hierbei Cerotinsäure auftrat. Von den flüchtigen fetten Säuren wurde namentlich auch die Gegenwart von ansehnlichen Mengen Oenanthylsäure constatirt. In der salpeters. Lösung wurde Blausäure, Bernsteinsäure, sowie eine in Zusammensetzung und Eigenschaften (Schmelzpunkt 117 bis 118°) mit Anchoïnsäure (2) übereinstimmende Säure gefunden.

P. Bolley (3) giebt an, dafs Paraffin, welches bei

(1) Jahresber. f. 1854, 608; f. 1855, 631. — (2) Jahresber. f. 1857, 303. — (3) J. pr. Chem. CIII, 479; Zeitschr. Chem. 1868, 500; Chem. Centr. 1868, 574; Bull. soc. chim. [2] X, 325.

Luftzutritt längere Zeit bis etwa 150° erhitzt wird, sich allmälig braun färbt, indem es theilweise verdampft. Der von unverändertem Paraffin durch Auskochen mit Weingeist befreite Rückstand bildete eine braune, weiche, kautschukartige Masse, die beim Erhitzen nicht schmolz. Die Analyse ergab darin 70,0 pC. Kohlenstoff, 10,3 pC. Wasserstoff und mithin 19,7 pC. *Sauerstoff*.

Paraffin.

Bolley fand die specif. Wärme des geschmolzenen Paraffins im Mittel von drei Versuchen = 0,683.

Bei fractionirter Destillation ging bei höherer Temperatur auch höher schmelzbares Paraffin über, als in niederer Temperatur. Bei 150° destillirte z. B. ein Theil der bei 43° schmolz, bei 200° destillirte solches vom Schmelzpunkt 44°,5. Das Destillat bei 250° hatte den Schmelzpunkt 45°.

Sumpfgas.

M. Berthelot (1) berichtet über die directe Umwandlung des Sumpfgases in condensirtere Kohlenwasserstoffe. Er bestätigt die bisherige Annahme, daſs Sumpfgas in statu nascendi sich zu Aethylen, Propylen, Butylen u. s. w. unter Austritt von Wasserstoff mit sich selbst vereinige:

$$CH_4 + CH_4 - 2\,H_2 = CH_2 . CH_2 ;$$
$$CH_4 + C_2H_4 - H_2 = CH_2 . C_2H_4 ;$$
$$CH_4 + C_3H_6 - H_2 = CH_2 . C_3H_6 \text{ u. s. w.}$$

auch für den freien Kohlenwasserstoff. Leitet man sehr langsam reines Sumpfgas durch mäſsig rothglühende Porcellanröhren, so erhält man eine beträchtliche Menge von Aethylen und homologen Kohlenwasserstoffen. Diese werden in Bromide verwandelt, welche durch fractionirte Destillation sich trennen lassen. Zu Einem Versuche wurde das Sumpfgas durch Zersetzung von Jodmethyl mit Jodwasserstoff bei 270° dargestellt. Es bilden sich also aus dem Sumpfgas direct die Kohlenwasserstoffe $(CH_2)_n$, und, wie früher nachgewiesen wurde, auch $(C_2H_2)_n$ und die davon

(1) Compt. rend. LXVII, 233; Chem. Centr. 1868, 986.

Sumpfgas. derivirenden wasserstoffärmeren Kohlenwasserstoffe. Gleichzeitig entsteht aber auch Aethylwasserstoff:

$$\mathrm{CH_4 + CH_4 - H_2 = C_2H_6},$$

dessen Nachweis durch den Umstand ermöglicht wird, dafs er in Alkohol dreimal so löslich ist, als Sumpfgas. Es entstehen demnach aus Sumpfgas die drei Kohlenwasserstoffe mit 2 At. Kohlenstoff: Acetylen C_2H_2, Aethylen C_2H_4 und Aethylwasserstoff C_2H_6. Vermöge der Beziehungen derselben unter einander und zu Wasserstoff und Sumpfgas, hat die gleichzeitige Existenz von Wasserstoff und irgend einem der genannten Kohlenwasserstoffe in der Hitze stets die Existenz auch aller anderen zur nothwendigen Folge.

M. Berthelot (1) kommt auf die schon früher (2) von Ihm beobachtete Zersetzung des Sumpfgases unter Einwirkung eines starken electrischen Funkenstroms zurück. Etwa die Hälfte des Sumpfgases zersetzt sich in Acetylen : $2\,CH_4 = C_2H_2 + 3\,H_2$, $^3/_8$ in condensirte Kohlenwasserstoffe (unter anderen Benzol) und $^1/_8$ in Kohle und Wasserstoff.

Das Sumpfgas vergröfsert sein Volum hierbei allmälig, im Maximum geben 100 Vol. Grubengas 181 Vol. Gas [übereinstimmend mit den Resultaten von Buff und Hofmann (3)], wovon 14 pC. aus Acetylen bestanden. Die Menge des Acetylens nimmt bei fortgesetzter Einwirkung des Funkenstromes nicht zu, sondern langsam ab, indem es in Benzol und andere condensirte Producte übergeht. Entfernt man von Zeit zu Zeit das entstandene Acetylen durch ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür, so kann man aus 100 Vol. Sumpfgas bis zu 39 Vol. Acetylen erhalten, was einer Verwandlung von 80 pC. Sumpfgas in Acetylen und Wasserstoff entspricht. Berthelot empfiehlt diese Umwandlung auch als eine

(1) Compt. rend. LXVII, 1188; Zeitschr. Chem. 1869, 150. — (2) Jahresber. f. 1862, 437. — (3) Jahresber. f. 1860, 29.

der besten Darstellungsweisen des Acetylens. Man leitet Grubengas (oder bequemer Leuchtgas) durch eine enge, von einem Funkenstrom durchstrichene Glasröhre, aus einem Gasometer in ein anderes, wobei man durch eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür das Acetylen absorbiren läfst. Das vom Acetylen befreite Gas wird wieder durch concentrirte Schwefelsäure geleitet und abermals dem Funkenstrom ausgesetzt.

Sumpfgas.

Berthelot (1) giebt jetzt auch eine genaue Beschreibung und Abbildung der Einrichtung das Apparates, in dem Er die directe Vereinigung von Wasserstoffgas mit Kohle zu Acetylen (2), vermittelt durch den electrischen Flammenbogen, nachwies.

Methylenchlorid.

W. H. Perkin (3) stellte, wie Richardson und Williams, Methylenchlorid durch Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Chloroform dar. Alkoholische Chloroformlösung wird in einem mit einem Liebig'schen Kühler verbundenen Apparate mit überschüssigem Zinkpulver und wenig Ammoniak versetzt. Die Mischung beginnt zu sieden und es geht Sumpfgas über. Nach Beendigung der Reaction werden die Producte digerirt und abdestillirt. Das Destillat scheidet auf Wasserzusatz Chloroform und Methylenchlorid als Oel ab; dieses liefert, getrocknet und fractionirt, einen bei 40 bis 42° übergehenden Körper, der von etwas Alkohol mit Schwefelsäure befreit und auf's Neue destillirt wird. Das erhaltene Methylenchlorid, $ЄH_2Cl_2$, siedet bei 40,4 bis 42° (wie Butlerow, dagegen Regnault 30°,5). Chlorkohlenstoff ($ЄCl_4$), ebenso behandelt, liefert Chloroform und Sumpfgas.

Chloroform.

Ueber die häufig beobachtete freiwillige Zersetzung des Chloroforms, bei der freies Chlor, Chlorkohlenoxydgas und andere Producte auftreten, sind viele Abhandlungen ver-

(1) Ann. chim. phys. [4] XIII, 143. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 438. — (3) Chem. News XVIII, 106; Zeitschr. Chem. 1868, 714.

Chloroform. öffentlicht worden. Biltz (1), Rump (2), Maisch (3), Wollert (4), indem Sie die Angabe von Schacht (5) bestätigen, dafs gerade das *reine* Chloroform, aber nur im Tageslicht oder directem Sonnenlicht, bei Luftzutritt sich zersetzt, bemerken, dafs ein kleiner Zusatz von Weingeist ($^1/_4$ bis 2 pC.) diese Zersetzung des Chloroforms verhindert. Sie finden in dem beigemengten Weingeist die Ursache, weshalb manches käufliche Chloroform im Lichte nicht sauer wird, anderes mehr oder weniger schnell.

Dimethyl. W. H. Darling (6) hat die früheren Versuche Schorlemmer's (7), durch welche [im Gegensatz zur Angabe von Frankland und Kolbe (8)] die Verwandlung von Methyl (Dimethyl) in Aethylchlorid bewiesen wurde, in gröfserem Mafsstabe wiederholt und namentlich auch das Aethylchlorid in Alkohol übergeführt.

Das Dimethyl versuchte Er zuerst nach der von Schützenberger (9) angegebenen Methode durch Erhitzen von Baryumhyperoxyd mit Essigsäureanhydrid darzustellen; es fand jedoch beim Erhitzen stets eine heftige Explosion statt. Nachdem das Baryumhyperoxyd mit trockenem Quarzsand vermischt worden war, trat keine Explosion ein, wenn man die heftige Reaction ohne abzukühlen vor sich gehen liefs. Das entweichende Gas bestand aber, nach Wegnahme der Kohlensäure, wesentlich aus Sumpfgas, dem etwas Kohlenoxyd und etwa 17 pC. Dimethylgas beigemengt waren. Nachdem auch die Methode von Frankland zur Darstellung des Dimethyls durch Erhitzen von Methyljodid mit Zink auf 150°, welche

(1) Arch. Pharm. CLXXXIV, 203. — (2) Arch. Pharm. CLXXXV, 226; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 509. — (3) Arch. Pharm. CLXXXVI, 27. — (4) Arch. Pharm. CLXXXVI, 41. — (5) Jahresber. f. 1867, 539. — (6) Chem. Soc. J. [2] VI, 496; Ann. Chem. Pharm. CL, 216; Zeitschr. Chem. 1868, 505. — (7) Jahresber. f. 1864, 466. — (8) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 687, sowie f. 1851, 346. — (9) Jahresber. f. 1865, 463.

Dimethyl.

dieses Gas ganz rein liefert, zur Darstellung gröfserer Mengen zu schwierig sich gezeigt hatte, wurde endlich das aus essigs. Kali durch Electrolyse dargestellte Gas, durch Vermischen mit seinem gleichen Volum Chlorgas im zerstreuten Licht, in die Chlorverbindung verwandelt. Die durch Abkühlung verdichtete Flüssigkeit liefs sich durch fractionirte Destillation in zwei Theile zerlegen; der eine mit dem Siedepunkt 11 bis 13° und dem specif. Gew. 0,9253 bei 0° stimmt mit dem Aethylchlorid, $Є_2H_5Cl$, überein; ein anderer bei 57 bis 59° destillirender Theil von dem specif. Gew. 1,198 bei 6°,5 zeigte die Zusammensetzung des Monochloräthylchlorids, $Є_2H_4Cl_2$. Das Aethylchlorid wurde durch Erhitzen mit essigs. Kali und Essigsäure in Essigäther verwandelt, der bei 74 bis 75°,5 siedete, und daraus endlich Aethylalkohol durch Erhitzen mit Barythydrat abgeschieden, welcher in Beziehung auf Siedepunkt, specif. Gew. und Zusammensetzung keinen Unterschied von dem gewöhnlichen Weingeist zeigte.

Propylwasserstoff und Butylwasserstoff.

E. Lefebvre (1) erhielt bei der Destillation von 1000 Liter Petroleum mittelst Anwendung einer Kältemischung eine Condensation einer bei etwa — 3° siedenden Flüssigkeit. Durch Rectification erhielt Er eine bei — 17° siedende Flüssigkeit, bestehend aus 65 bis 70 pC. Propylwasserstoff, $Є_3H_8$, und 30 bis 35 pC. Butylwasserstoff, $Є_4H_{10}$, bei 0° siedend. Der Siedepunkt des ersteren liegt also zwischen — 25 und — 30°. Die Dichtigkeit dieser Flüssigkeit ist bei — 25° 0,613. Die Dampfdichtebestimmung ergab 1,60 (berechnet 1,52). Bei — 20° absorbirt sie energisch Chlor; im Sonnenlicht findet eine äufserst lebhafte Einwirkung statt. Läfst man dann die Dämpfe zur Absorption der Salzsäure erst durch Wasser von 20° streichen, dann in eine Kältemischung (2), so erhält man Pro-

(1) Compt. rend. LXVII, 1352; Zeitschr. Chem. 1869, 185. — (2) Es ist schwierig einzusehen, weshalb das bei 35 bis 40° siedende Propylchlorid nicht in dem 20° warmen Wasser sich verdichtet.

Propylwasserstoff und Butylwasserstoff.

pylchlorid, zwischen 35 und 40° siedend, vom Geruch des Aethylchlorids. Der Propylwasserstoff ist fast geruchlos. — Aus den Rückständen dieser Rectification erhielt er noch Butylwasserstoff, C_4H_{10}, bei etwa 0° siedend und vom specif. Gew. 0,624 bei — 1°. — Das bei — 17° siedende Gemenge eignet sich sehr gut zum Gefrierenmachen von Quecksilber; läfst man einen Luftstrom darüber hinwegstreichen, so erhält man leicht — 25 bis — 30°, und im Vacuum sinkt die Temperatur auf — 45°. — Das zwischen + 10 und 15° übergehende Gemenge von Butyl- und Amylwasserstoff eignet sich gut zu localer Anästhesirung. — Sättigt man die bei 80 oder 90° kochende Flüssigkeit mit Schwefel und läfst sehr langsam abkühlen, so setzen sich zuerst vollkommen durchsichtige Krystallnadeln ab; bei ungefähr 60° werden diese plötzlich dunkel und von da an setzen sich schöne, durchsichtige Octaëder ab, wie aus Schwefelkohlenstoff. — Die Ausdehnung der Oele des Petroleums ist sehr beträchtlich, und zwar um so gröfser, je mehr sich die Flüssigkeit ihrem Siedepunkt nähert. Es wurde der Ausdehnungscoëfficient von 0,00167 für einen Grad beobachtet.

C. M. Warren (1) schied aus pensylvanischem Petroleum eine Anzahl von Kohlenwasserstoffen ab, von welchen Er vorläufig nur einzelne näher characterisirt, nämlich :

Formel	Siedep.	spec. Gew. bei 0°	Dampfdichte berechnet	Dampfdichte gefunden
C_6H_{14}	61°,3	0,676	3,053	2,974
	68°,5	0,689	—	3,038
$C_{11}H_{24}$	195°,8	0,782	5,327	5,480
$C_{12}H_{26}$	216°,2	0,791	5,812	6,164.

Letzterer Kohlenwasserstoff ist mit dem von Pelouze und Cahours mit der Formel $C_{13}H_{28}$ belegten wesentlich übereinstimmend.

(1) Sill. Am. J. [2] XLV, 262.

Hexylwasserstoff und Octylwasserstoff.

C. M. Warren und F. H. Storer (1) haben die flüchtigen Kohlenwasserstoffe, welche bei der trockenen Destillation der aus Fischthran bereiteten Kalkseife auftreten, näher untersucht. Der Thran einer Häringsart *(Alosa menhaden)* wurde mit $^1/_4$ seines Gewichts Aetzkalk verseift und die getrocknete Seife in eisernen Retorten destillirt. Das übelriechende braune Destillat in einem Dampfstrom rectificirt, dann mit Schwefelsäure und Natron behandelt, gab bei abermaliger Rectification im Dampfstrom eine dem gereinigten Steinöl ähnliche Flüssigkeit. Bei sehr häufig wiederholten fractionirten Destillationen unter Anwendung des Warren'schen Condensators (2), Behandlung der Destillate mit wenig Schwefelsäure (2 Vol. concentrirte Säure auf 1 Vol. Wasser), dann mit Kalihydrat, zuletzt mit Natrium wurden ziemlich constant siedende Producte erhalten. Nach allen vorliegenden Erfahrungen ist es auf diese Weise nicht möglich, homogene Producte zu erhalten und die Analysen zeigten auch, dafs Warren und Storer im Allgemeinen keine reinen Körper erhielten. Sie wollen folgende Körper isolirt haben :

Amylen, bei 34,5 bis 35,6° siedend, vielleicht auch Amylwasserstoff. *Hexylen* und *Hexylwasserstoff*, ersteres bei 64 bis 65°, letzteres bei 68°,5 siedend. *Benzol*, durch Gefrieren rein erhalten. *Oenanthylen*, bei 94°,1 siedend. *Heptylwasserstoff*, bei 97°,8 siedend, specif. Gew. 0,7085 bei 0°. *Toluol*, bei 111° siedend (die Analysen ergaben einen Ueberschufs von 1,3 bis 1,6 pC. Wasserstoff). *Octylen*, bei 125°,2 siedend, von 0,7396 specif. Gew. bei 0°. *Octylwasserstoff*, Siedepunkt 126 bis 127°. *Xylol*, bei 142 bis 142°,5 siedend, enthält viel mehr Wasserstoff als der Formel C_8H_{10} entspricht. *Nonylen*, Siedepunkt 153°, specif. Gew. 0,7618 bei 0°. *Cumol*, C_9H_{12}, war nicht rein zu er-

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 228; Mem. amer. Acad. IX, 177. — (2) Jahresber. f. 1865, 34.

Decylen, u. A.

halten, es siedete bei 158 bis 159°. *Decylen*, $C_{10}H_{20}$, Siedepunkt 174°,6, specif. Gew. 0,7912 bei 0°. *Undecylen*, $C_{11}H_{22}$, Siedepunkt 195°,2, specif. Gew. 0,791 bei 0°. *Duodecylen*, $C_{12}H_{24}$, Siedepunkt 212°,6, specif. Gew. 0,8361, gab bei der Analyse 1,6 pC. Kohlenstoff mehr, als die Formel verlangt und enthielt vielleicht Naphtalin. Am gröfsten war die Ausbeute an dem zwischen 165 und 173° siedenden Antheil (etwa 1/4). Amylen wurde in der geringsten Menge erhalten (nur 0,8 pC.).

Warren und Storer untersuchten auch das Erdöl von Burmah, über welches früher Warren de la Rue und H. Müller (1) einige Mittheilungen gemacht hatten. Bei der Destillation aus einer Kupferretorte lieferte es etwa 30 pC. Oel, welches sehr häufig rectificirt und in folgende Portionen zerlegt wurde :

Decylen, $C_{10}H_{20}$, bei 175°,8 siedend, specif. Gew. 0,823 bei 0°, ein bei 187°,4 siedender Theil von 0,8356 specif. Gew. bei 0° von der Zusammensetzung C_nH_{2n}. *Undecylen*, $C_{11}H_{22}$, bei 195°,9 siedend, specif. Gew. 0,8398 bei 0°. *Duodecylen*, $C_{12}H_{24}$, nur mit Naphtalin gemengt erhalten, von 208 bis 219° siedend, von 0,8654 bis 0,8543 specif. Gew. bei 0°. *Naphtalin*, $C_{10}H_8$. *Tridecylen*, $C_{13}H_{26}$, Siedepunkt 230 bis 231°, spec. Gew. 0,8445 bei 0°. Es fanden sich auch niederer siedende Kohlenwasserstoffe, vielleicht Heptylwasserstoff und Octylwasserstoff, doch nur in sehr geringer Menge vor. Von den aromatischen Kohlenwasserstoffen, welche Warren de la Rue und Müller als Bestandtheile des Burmahöls gefunden haben, erwähnen die Verfasser Nichts.

Aethylen.

Berthelot (2) theilt weitere Versuche über das Verhalten des Aethylengases in der Hitze mit. Er leitete rei-

(1) Jahresber. f. 1856, 606. — (2) Bull. soc. chim. [2] IX, 456; Zeitschr. Chem. 1868, 384; Compt. rend. LXVI, 624; J. pr. Chem. CV, 305; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 247.

Aethylen.

nes und trockenes Aethylengas durch eine nicht zu heftig glühende Porcellanröhre und verdichtete die condensirbaren Producte in einer U-förmigen, stark abgekühlten Röhre. Durch Rectification erhielt Er hieraus : 1) reines Benzol; 2) Styrol, bei 145° siedend, das mit jodhaltiger Jodkaliumlösung sogleich ein krystallinisches Jodid bildete. Bei 200° und darüber destillirten krystallisirbare Kohlenwasserstoffe über, worunter wahrscheinlich *Naphtalinwasserstoff*, dann aber namentlich *Naphtalin* sich befand.

Berthelot nimmt an, daſs das Aethylen zuerst in Acetylen und Wasserstoff zerfalle : $\text{Ɵ}_2H_4 = \text{Ɵ}_2H_2 + H_2$, welche dann die früher (1) angegebenen weiteren Veränderungen erleiden.

Dieselben Producte liefert auch das Sumpfgas, indem es in der Hitze zunächst in Acetylen und Wasserstoff zerfällt :

$$2\,\text{Ɵ}H_4 = \text{Ɵ}_2H_2 + 3\,H_2.$$

Amylen.

H. L. Buff (2) hat aus gechlortem Amylchlorid durch Behandlung mit Natrium Amylen dargestellt, welches Er als *Alphaamylen* bezeichnet. Das aus Amylalkohol durch Einwirkung von trockener Salzsäure bei 150 bis 160° dargestellte Amylchlorid wurde mit einer Spur Jod versetzt, am Rücklaufkühler zum Sieden erhitzt und trockenes Chlorgas an die Oberfläche der Flüssigkeit geleitet. Aus den hierbei entstehenden Producten konnte einfach- und zweifach-gechlortes Amylchlorid isolirt werden.

Die zwischen 155 und 160° siedende Fraction hatte ein specif. Gew. = 1,194 bei 0° und gab 48,8 pC. Chlor; die Formel $\text{Ɵ}_5H_{10}Cl_2$ verlangt 50 pC. Buff nennt diese Verbindung Amylidenchlorid; sie ist mit Amylenchlorid (3) isomer. Beim Erwärmen mit Natrium beginnt die Einwirkung bei 65°, indem eine gallertartige Masse entsteht und

(1) Jahresber. f. 1867, 539, 545. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 349. — (3) Jahresber. f. 1866, 530.

Amylen. bei stärkerem Erhitzen Salzsäure, brennbare Gase und condensirbare Dämpfe auftreten. Durch fractionirte Destillation wurde aus letzteren ein zwischen 28 und 30° siedender Kohlenwasserstoff von 0,679 specif. Gew. bei 0° isolirt, der den Geruch des Amylens besitzt und leicht Condensationsproducte liefert. Buff vermuthet, dafs seine Structur der Formel $C_4H_9 . CH$ entspreche, insofern das gechlorte Amylchlorid durch $C_4H_9 . CHCl_2$ auszudrücken sei.

Das *zweifach-gechlorte Amylchlorid* kochte zwischen 185 und 190° und hatte ein specif. Gew. von 1,33 bei 13°. Der Chlorgehalt entsprach der Formel $C_5H_9Cl_3$. Die aus Amylen darzustellende isomere Verbindung bildet weifse Krystalle.

Diamylen. J. Walz (1) untersuchte die Producte der Oxydation von Diamylen mittelst Chromsäure. — Das angewandte Amylen siedete zwischen 35 und 40°. Es liefs sich rasch und leicht nach der Methode von Erlenmeyer (2) polymerisiren, und die Hauptmenge des Productes destillirte bei 153 bis 170°. Es wurde in einer mit kaltem Wasser umgebenen Röhre mit Brom behandelt; jeder Tropfen Brom bewirkte unter Zischen Bromwasserstoffentwickelung. Das Product war Monobromdiamylenbibromid, $C_{10}H_{19}Br_3$, ein farbloses Oel, schwerer als Wasser, von schwachem, jedoch nicht unangenehmem Camphergeruch. Es zersetzt sich unter Bräunung bei 100°. Das Diamylen wurde mit Schwefelsäure und doppelt-chroms. Kali oxydirt; das Product mit Wasser verdünnt und destillirt, lieferte ein grünes Oel und einige Tropfen einer öligen Säure; eben so enthält das übergegangene Wasser einen grofsen Theil der Säure. Es bleibt ein grüner harziger Rückstand, auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmend. — Das Oel hat keinen bestimmten Siedepunkt, er

(1) Sill. Am. J. [2] XLV, 57; Zeitschr. Chem. 1868, 315. — (2) Jahresber. f. 1865, 509.

Diamylen.

steigt von 128 bis 200°; Walz hält es für ein Gemenge von $C_7H_{14}O$, $C_8H_{16}O$, $C_9H_{18}O$, $C_{10}H_{20}O$ mit etwas Diamylen. Es hat gelbgrüne Farbe, Geruch nach Campher und Minze, ist leichter als Wasser und vereinigt sich nicht mit Natriumbisulfit. Die weitere Oxydation dieses Productes in derselben Weise liefert gleichfalls in Wasser lösliche und unlösliche Säuren, sowie ein flüchtiges Oel, dessen Zusammensetzung Walz durch die Formel $C_{20}H_{40}O$ ausdrückt. — Die erwähnte Säure lieferte, mit Soda neutralisirt und getrocknet, ein zum Theil zerfliefsliches Salz. Diefs wurde mit Schwefelsäure zersetzt und lieferte bei der Destillation eine ölige Säure und saures Wasser. Die ölige Säure ist farblos und giebt, mit Ammoniak neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt, einen weifsen käsigen Niederschlag von 40,66 bis 40,88 pC. Silbergehalt. — Das saure Wasser lieferte essigs. Silberoxyd. — Die harzige Masse lieferte, mit Schwefelsäure und Alkohol erhitzt, nach dem Ausfällen des Chroms mit kohlens. Natron und Eindampfen der abgegossenen Flüssigkeit im Wasserbad, ein zerfliefsliches Salz, aus dem durch Zersetzen mit Schwefelsäure eine ölige Säure erhalten wurde, von angenehmem Fruchtgeruch, leichter als Wasser, darin wenig löslich, vielleicht von der Formel $C_7H_{14}O_2$. Der Siedepunkt scheint zwischen 215 und 225° zu liegen. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser und zerfliefslich; das Kalksalz ist trocken eine weifse, krustige, luftbeständige Masse; das Silbersalz ist ein weifser, flockiger Niederschlag, annähernd von der Zusammensetzung $C_7H_{13}AgO_2$.

Hexylen.

A. Geibel und H. L. Buff (1) haben auf *Hexylidenchlorid* (zweifach-gechlortes Hexylhydrür) Natrium einwirken lassen, wobei bei etwa 90° eine heftige Reaction erfolgt, so dafs man letzteres nur allmälig eintragen darf.

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 110; Zeitschr. Chem. 1868, 179; J. pr. Chem. CIV, 507; Bull. soc. chim. [2] X, 395.

Hexylen. Zuletzt erhitzt man stärker, behandelt das Destillat nochmals mit Natrium und trennt endlich durch fractionirte Destillation. Die Hauptmenge siedet bei 68 bis 71°, doch erhält man auch flüchtigere und weniger flüchtige Producte. Die Zusammensetzung des bei 68 bis 71° siedenden Theils entsprach der Formel C_6H_{12}, sein specif. Gew. betrug 0,702 bei 0°. Unter Zischen verbindet er sich mit Brom; mit rauchender Salzsäure auf 160° erhitzt, verwandelt er sich fast vollständig in ein Chlorid, von 0,892 spec. Gew. bei 23°, das bei 125 bis 130° kochte. Sein Chlorgehalt entsprach der Formel $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}$. Durch Erhitzen mit essigs. Blei und Weingeist auf 160° wurde ein Acetat erhalten.

H. L. Buff (1) hat später dieses Acetat genauer untersucht; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O} . \text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, sein specif. Gew. ist 0,8525 bei 0°; es siedet zwischen 140 und 145°, stimmt also nahe mit dem von Pelouze und Cahours (2) aus Caproyljodid und essigs. Salzen erhaltenen Verbindung überein. Der durch Kalilauge aus dem Acetat abgeschiedene Alkohol destillirte zwischen 151 und 156°, sein specif. Gew. bei 0° war 0,813, was mit Pelouze und Cahours' Angaben nahe übereinstimmt. Bei der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure entstand eine ölige Säure, welche bei theilweiser Sättigung mit Baryt ein in den Eigenschaften und der Zusammensetzung mit caprons. Baryt übereinstimmendes Salz gab. Buff schliefst hieraus, dafs der von Ihm dargestellte Kohlenwasserstoff C_6H_{12} ein zweiwerthiges Kohlenstoffatom am Ende der Kette enthalte.

Benylen. A. Bauer und E. Verson (3) haben in Berücksichtigung der Ansichten Reboul und Truchot's (4) über

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 347; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 206; Zeitschr. Chem. 1868, 730. — (2) Jahresber. f. 1863, 527. — (3) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 252. — (4) Jahresber. f. 1867, 586.

Benylen.

die Kohlenwasserstoffreihe $\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-1}\\C_nH_{2n-1}\end{matrix}\right\}$ die Darstellung des von Bauer (1) erhaltenen Benylens, $C_{15}H_{28}$, wiederholt und zwar unter Einhaltung des bei Darstellung des Rutylens (2) eingeschlagenen Weges. Reines Triamylen wurde in Aether gelöst und bei — 17° mit der für Triamylenbromid berechneten Brommenge tropfenweise versetzt; die Masse wurde nach einiger Zeit mit alkoholischer Kalilösung geschüttelt, wobei sich Bromkalium abschied. Dann wurde die mit Kalilauge übersättigte Flüssigkeit nach Verjagung des Aethers auf 100° erwärmt, später destillirt und das Destillat mit Wasser versetzt. Die abgeschiedene Oelschicht enthielt noch etwas Brom und Sauerstoff, diesen wahrscheinlich in der Verbindung $C_{15}H_{29} . C_2H_5O$. Der flüchtigere Theil der Oelschicht wurde in zugeschmolzenen Röhren mit Kalilauge und zuletzt mehrmals mit Natrium erwärmt, und erwies sich nach der Reinigung als *Benylen*, $C_{15}H_{28}$, von 0,9114 specif. Gew. bei 0°. Es siedet bei 223 bis 228°. Seine Entstehung aus dem Triamylenbromid erklärt sich durch die Gleichung : $C_{15}H_{30}Br_2 + 2\,KOH = 2\,KBr + C_{15}H_{28} + 2\,H_2O$. Man erhält daraus mit Brom leicht das Bromid $C_{15}H_{28}Br_2$ und hieraus mit alkoholischer Kalilauge und Behandlung wie oben einen Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{26}$, leichter als Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Benylen ist also eine Verbindung von Amylen mit Rutylen, und die Beziehungen zu Di- und Triamylen lassen sich folgendermafsen veranschaulichen :

$$\underset{\text{Diamylen}}{\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_5H_{10}\end{matrix}\right\}},\quad \underset{\text{Rutylen}}{\left.\begin{matrix}C_5H_9\\C_5H_9\end{matrix}\right\}},\quad \underset{\text{Triamylen}}{\left.\begin{matrix}C_5H_{10}\\C_5H_{10}\\C_5H_{10}\end{matrix}\right\}},\quad \underset{\text{Benylen.}}{\left.\begin{matrix}C_5H_9\\C_5H_9\end{matrix}\right\}C_5H_{10}}$$

Propylen und Allylverbindungen.

Den jetzt ausführlich veröffentlichten Untersuchungen von A. Oppenheim (3) über isomere Allyl- und Pro-

(1) Jahresber. f. 1866, 535. — (2) Jahresber. f. 1865, 511. — (3) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 353.

Propylen und Allylverbindungen.

pylenderivate (1) entnehmen wir Folgendes als Nachtrag. Das Jodallyl stellt man, um es möglichst frei von Jodisopropyl zu erhalten, am Besten nach der Methode von Claus (2) dar, die nur dahin abgeändert wird, dafs man statt der Retorten Kochflaschen, von 4 Liter Inhalt, mit weiten Destillationsröhren (Verbrennungsröhren) anwendet, die in die tubulirte Vorlage luftdicht einpassen. Aus dem Tubulus der Vorlage führt ein Gasleitungsrohr in ein System von drei Gefäfsen. Das erste leere ist zur Aufnahme von übergerissenem Jodallyl bestimmt, die beiden anderen enthalten Brom zur Gewinnung des Propylengases. Man sättigt auf 1 Kilogrm. Jod etwa 100 Grm. Brom mit Propylengas. Die Kochflaschen werden nur mit 100 Grm. Jod und der entsprechenden Menge Glycerin und Phosphor beschickt, um das Uebersteigen möglichst zu verhindern. Es ist rathsam, die Destillation nicht bis zur letzten Grenze der Möglichkeit fortzusetzen, weil nicht allein die Flaschen springen, sondern auch ein unreineres Product erhalten wird. Das braunrothe Destillat, durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge farblos erhalten, wird zuerst mit Wasserdämpfen destillirt, um Ueberschäumen der letzten Antheile zu vermeiden, und dann mehrmals fractionirt. 1 Kilogrm. Jod liefert so durchschnittlich 750 Grm. Jodallyl vom Siedepunkt 98 bis 103° und 200 Grm. eines Gemenges von Jodisopropyl mit Jodallyl (90 bis 98°). Um die Eigenschaften des aus Allyljodid durch Sublimat dargestellten Chlorallyls mit denen des gechlorten Propylens zu vergleichen, stellte Er gröfsere Mengen nach der von Friedel und Ladenburg für Methylchloracetol beschriebenen Methode (3) dar. Beide Körper bilden sich gleichzeitig in wechselnden Mengen. 3500 Grm. Chlorphosphor und 1000 Grm. Aceton lieferten 196 Grm. C_3H_5Cl (23 bis 38°), 375

(1) Jahresber. f. 1864, 490; f. 1865, 492; f. 1866, 521; f. 1867, 569. — (2) Jahresber. f. 1864, 491. — (3) Jahresber. f. 1866, 493.

Propylen und Allylverbindungen.

rm. $C_3H_6Cl_2$ (60 bis 80°) und 90 Grm. Zwischenproduct (38 bis 60°). 4000 Grm. PCl_5 und 1200 Grm. Aceton lieferten 225 Grm. C_3H_5Cl (23 bis 36°), 375 Grm. $C_3H_6Cl_2$ (60 bis 78°) und 100 Grm. Zwischenproduct. Das reine gechlorte Propylen siedet bei 23° und hat bei 0° die Dichtigkeit 0,931. Mit Natriumäthylat in zugeschmolzenen Röhren erhitzt liefert es Allylengas.

Das aus Methylchlorjodacetol C_3H_6ClJ durch Einwirkung von benzoës. Silber dargestellte *Methylbenzacetol* (1) $\left\{\begin{array}{l}CH_3\\C(C_7H_5O_2)_2\\CH_3\end{array}\right.$ beschreibt Oppenheim jetzt genauer. Es bildet schöne, farblose, durchsichtige Krystalle, die in sehr hoher Temperatur unzersetzt flüchtig sind; im luftverdünnten Raume (1 CM. Druck) destilliren sie zwischen 230 und 240°, ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 69 und 71°, ihr Erstarrungspunkt zwischen 50 und 58°. Es ist isomer mit benzoës. Propylen (2), $C_{17}H_{16}O_4$, wie diefs durch das krystallographische und chemische Verhalten bewiesen wird. Die Krystallform des benzoës. Propylens ist orthorhombisch mit vorwaltenden Prismen; das Methylbenzacetol bildet nach Friedel's Messungen monoklinometrische Octaëder (die nicht bedeutend von einem orthorhombischen Octaëder abweichen), die hauptsächlich die Flächen $+P . -P$ ausgebildet zeigen, während $0P . \infty P$, zurücktreten, $0P : +P = 126°15'$, $0P : -P = 129°4'$, $+P : -P = 109°29'$, $-P : -P = 108°14'$. Dazu kommt, dafs es bei der Verseifung kein Propylglycol, sondern Aceton liefert.

Die durch Behandlung von Allylchlorid mit concentrirter Schwefelsäure entstandene Chlorallylschwefelsäure gab mit der 8- bis 10fachen Menge Wasser destillirt ein Destillat, das durch Zusatz von kohlens. Kali in Wasser und eine leichtere Flüssigkeit getrennt wurde. Die letztere

(1) Jahresber. f. 1867, 571. — (2) Jahresber. f. 1864, 489.

Propylen und Allylverbindungen.

war, wie die Analyse zeigte, Propylchlorhydrin (1), C_3H_7ClO. Sein Siedepunkt war bei 126 bis 128°, das specif. Gew. 1,247. Mit Kalihydrat scheidet sich sofort Chlorkalium ab und es entsteht Propylenoxyd, das bei 35° siedet und beim Kochen in verschlossenen Gefäſsen aus Chlormagnesiumlösung Magnesia abscheidet. — Das verschiedene Verhalten der beiden isomeren Chloride veranlaſste dazu, das Verhalten einiger anderer Monochloride zu untersuchen. Nur wenige scheinen ohne Einwirkung auf Schwefelsäure zu sein : diejenigen welche zum Terpentinöl in Beziehung stehen, wie das Monochlorhydrat desselben und das Chlormenthyl. Die übrigen zerfallen in drei Classen : 1) in solche, die unter Wasseraustritt gechlorte Sulfosäuren liefern. Hierher gehören die Monochloride der aromatischen Reihe, die das Chlor in der Hauptkette enthalten. 2) in solche, die sich mit Schwefelsäure direct verbinden. Hierfür ist das Allylchlorid das einzige Beispiel. 3) in solche, die sich mit Schwefelsäure unter Chlorwasserstoffaustritt verbinden. Hierhin gehören alle sauerstofffreien Monochloride der fetten Reihe, einerlei ob dieselben gesättigt sind oder nicht. Amylchlorid verhält sich gegen Schwefelsäure ganz ähnlich, wie das gechlorte Propylen. Es entsteht Amylschwefelsäure, die, mit Wasser zersetzt, den characteristischen Geruch nach Amylalkohol entwickelt. Bezüglich der sauerstoffhaltigen Monochloride ist zu bemerken, daſs Monochloressigsäure auf Schwefelsäure selbst beim Kochen nicht einwirkt, daſs Glycolmonochlorhydrin schon in der Kälte unter Salzsäureentwickelung wahrscheinlich in Sulfoglycolsäure übergeht.

Auf das durch Einwirkung von Brom auf gechlortes Propylen [F r i e d e l's (2)] entstehende Additionsproduct $C_3H_5ClBr_2$ lieſs Er zuerst wenig, dann einen Ueberschuſs von essigs. Kali in alkoholischer Lösung einwirken. Die Einwirkung findet

(1) Jahresber. f. 1860, 448. — (2) Jahresber. f. 1859, 337.

nur schwierig statt, es bildet sich analog der Einwirkung alkoholischen Kalihydrats C_3H_4ClBr nach der Gleichung :

Propylen und Allylverbindungen.

$$C_3H_5ClBr_2 + C_2H_3O_2K = KBr + C_2H_4O_2 + C_3H_4ClBr.$$

Bei fortgesetztem Erhitzen mit überschüssigem essigs. Kali geht das Chlorobromid in Propargyläther über. Die saure wässerig-alkoholische Flüssigkeit enthält den Aether in Lösung. Bei Wasserzusatz fallen Tropfen davon heraus, die nahezu dasselbe specif. Gew. wie die umgebende Flüssigkeit haben. Sie enthalten chlor- oder bromhaltige Beimengungen, von denen sie durch Destillation nicht zu trennen sind. Auch das Chlorallyl verbindet sich direct mit Brom unter lebhafter Erwärmung zu dem bei 195° siedenden Bibromchlorallyl $C_3H_5ClBr_2$. Das specif. Gew. ist 2,088. Sein Siedepunkt unterscheidet es vom Chlordibromhydrin Reboul's (1) und Berthelot's (2), das bei 202 bis 203° siedet. Alkoholische Kalilösung führt es sofort in Propargyläther über. Mit festem Kalihydrat erhitzt es sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff. Die über festes Kalihydrat destillirte Flüssigkeit siedet zwischen 120 und 130°; es bildete sich C_3H_4ClBr, das jedoch nicht rein erhalten wird, da die Abspaltung der Bromwasserstoffsäure weiter zu gehen scheint. Offenbar siedet das Bromür des gechlorten Allyls C_3H_4ClBr über 125° und stimmt darin mit der gleich zusammengesetzten Glycidverbindung überein, die Reboul aus dem Bromchlorhydrin des Glycerins erhalten hat.

Es zeigt sich somit durchgehends, daſs das Allylchlorid und seine Derivate um 21 bis 25° höher sieden, als das gechlorte Propylen und seine Verbindungen :

(1) Jahresber. f. 1860, 461. — (2) Jahresber. f. 1857, 476.

Formel :	Derivate des Chlorallyls siedend bei :	Derivate des gechlorten Propylens siedend bei :	Differenz :
C_3H_5Cl	Chlorallyl 44°,5	gechlort. Propylen 23°,5	21°
$C_3H_6Cl_2$	Chlorpropylen 96°	Methylchloracetol 73°	23°
$C_3H_5ClBr_2$	— 195°	— 170°	25°
C_3H_4ClBr	— 126°(?)	— 105°	21°

Benzol.

E. Jungfleisch (1) hat ausführliche Untersuchungen über die Chlorsubstitutionsproducte und einige Additionsproducte des Benzols veröffentlicht, woraus er schon früher (2) einige Resultate mitgetheilt hatte.

Die Substitutionsproducte stellte Er durch Einleiten von Chlorgas in mit Jod versetztes käufliches krystallisirbares Benzol dar, wobei Anfangs gelinde erwärmt werden mufs, worauf die weitere Einwirkung von selbst stattfindet. Zunächst bildet sich Monochlorbenzol, später tritt Bichlorbenzol auf, wobei die Masse beim Erkalten erstarrt; bei fortgesetztem Einleiten von Chlor verflüssigt sie sich wieder, unter Bildung von Trichlorbenzol, endlich wird sie wieder fest und man mufs stärker erhitzen, um das entstandene Tetrachlorbenzol zu schmelzen; hat sich endlich wesentlich Pentachlorbenzol gebildet, so schmilzt das Product wieder leichter; es ist schwierig, Hexachlorbenzol auf diese Weise zu erhalten, da die Masse stark erhitzt werden mufs, wobei Jod und Chlorjod sich verflüchtigen. Inzwischen werden immer gleichzeitig alle verschiedenen Substitutionsproducte gebildet, doch ist immer *eines* vorherrschend vorhanden. Das Gemenge enthält auch Jodsubstitutionsproducte in geringer Menge, die dem Sonnenlicht ausgesetzt, oder bei der Destillation, unter Freiwerden von Jod zersetzt werden, worauf man mit Kalihydrat das Jod entfernen kann.

(1) Ausführl. in Ann. chim. phys. [4] XV, 186 bis 329. — (2) Jahresber. f. 1867, 36; f. 1866, 550; f. 1865, 517.

Benzol.

Das *Monochlorbenzol*, C_6H_5Cl, dessen Darstellung schon früher (1) ausführlich beschrieben wurde, unterliegt zuletzt noch einer Behandlung, indem es in einer Kältemischung auf — 35° abgekühlt und bei dieser Temperatur filtrirt wird.

Es siedet constant bei 138° und erstarrt erst bei — 50 bis — 60° zu einer harten Krystallmasse, die bei etwa — 40° schmilzt. Sein specif. Gew. ist 1,1293 bei 0°, sein Ausdehnungscoëfficient 0,00116.

Mit diesem Monochlorbenzol ist das durch Behandlung von Phenol mit Phosphorchlorid darzustellende s. g. Phenylchlorid, welches Sokoloff (2) für verschieden von dem Monochlorbenzol erklärte, identisch, insofern es denselben Schmelzpunkt, Siedepunkt, dieselbe Dichtigkeit zeigt und bei Behandlung mit Salpetersäure die nämlichen Producte liefert wie dieses.

Wie bekannt wird das Monochlorbenzol weder von Kalihydrat, noch bei gewöhnlicher Temperatur von Kalium angegriffen; beim Erhitzen mit Natrium liefert es Diphenyl. Dieselbe Verbindung entsteht, neben anderen Producten, in grofser Menge, wenn Monochlorbenzol dampfförmig über rothglühendes Kupfer geleitet wird.

Giefst man Monochlorbenzol langsam in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure, so findet eine energische Einwirkung statt, wobei zwei isomere Nitroverbindungen entstehen, die man durch Behandlung mit kaltem Weingeist von einander trennt.

Die als *α*-Monochlornitrobenzol bezeichnete, in kaltem Weingeist schwer lösliche Verbindung $C_6H_4(NO_2)Cl$ bildet lange Krystallblätter, die von einem rhombischen Prisma von etwa 125°30′ sich ableiten, bei 83° schmelzen und nach dem Erstarren ein specif. Gew. von 1,380 bei

(1) Jahresber. f. 1865, 517. — (2) Jahresber. f. 1865, 517 und 1866, 551.

Benzol. 22^0 zeigen. Sein Geruch erinnert an den der bitteren Mandeln und der Tonkabohnen. Es siedet unzersetzt bei 242^0 (bei 761 MM. Druck). Kochender Weingeist, sowie Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und heifse Salpetersäure lösen es leicht. Wässerige Kalilauge greift es nicht an, aber alkoholische Kalilauge wirkt lebhaft, indem wahrscheinlich gechlortes Azoxybenzol entsteht. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht und färbt sich beim Kochen damit, unter lebhafter Einwirkung und Entwickelung von schwefliger Säure, braunroth. Bei niederer Temperatur entsteht *Chlornitrobenzolsulfosäure.*

Durch Zinn und Salzsäure wird das α-Monochlornitrobenzol in *Monochloranilin*, C_6H_6ClN, verwandelt, das, wie schon Sokoloff gefunden, mit der von Hofmann aus Chlorisatin dargestellten Verbindung identisch zu sein scheint. Die von Hofmann als reguläre Octaëder bezeichnete Krystallform ist nach der Bestimmung von Des Cloizeaux ein gerad-rhombisches Octaëder mit den Winkeln $P:P = 117^0 15'$ und $112^0 20'$. Rauchende Salpetersäure verändert das Monochlornitrobenzol nicht, ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure verwandelt es sogleich in α-Monochlorbinitrobenzol.

β-Monochlornitrobenzol, die in kaltem Alkohol leicht lösliche Modification, wird durch Auflösen in wenig sehr kaltem Weingeist und Ausfällen mit Wasser gereinigt. Es erstarrt in einer Kältemischung. Wird es in Eiswasser gestellt und mit einigen Fragmenten des krystallinisch erstarrten Theiles versetzt, so krystallisirt es und man kann dann den flüssig gebliebenen Antheil abgiefsen. Der krystallinisch abgeschiedene Theil wird derselben Behandlung wiederholt unterworfen, in wenig Weingeist gelöst und nach dem Erkalten wieder durch Berührung mit einem Krystall derselben Modification zum Erstarren gebracht, wodurch er zuletzt in schönen Nadeln krystallisirt erhalten wird, die büschelförmig vereinigt sind. Sie sind perlmutterglänzend, kaum gelblich gefärbt, von angenehmem,

an Tonkabohnen oder Steinklee erinnerndem Geruch. Es schmilzt (1) bei 15°, sein Siedepunkt liegt nahe bei 243°, sein specif. Gew. ist 1,368 bei 22°. Mit Weingeist läfst es sich in geschmolzenem Zustande in jedem Verhältnifs mischen; Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und verdünnte Salpetersäure lösen es leicht. Gegen Kalihydrat verhält es sich ähnlich wie die erste Modification; rauchende Salpetersäure wirkt, namentlich beim Kochen, ziemlich leicht darauf ein, und führt es in α- und *β-Monochlorbinitrobenzol* über. Ein Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure wirkt explosionsartig ein. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich ähnlich wie die α-Modification. Durch Zinn und Salzsäure wird es leicht zu β-Monochloranilin reducirt, das als eine in niederer Temperatur nicht erstarrende Flüssigkeit (2) erhalten wird.

α-Monochlorbinitrobenzol, $G_6H_3Cl(N\Theta_2)_2$, wird leicht aus α- oder β-Monochlornitrobenzol oder direct aus Monochlorbenzol durch Behandlung mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure in der Wärme, und durch Ausfällen mit Wasser erhalten, und durch Umkrystallisationen aus Weingeist, besser noch aus kochendem Aether gereinigt.

Es bildet grofse, durchsichtige, kaum hellgelb gefärbte Krystalle, nach Des Cloizeaux gradrhombische Prismen von 102°,5′. Es riecht wenig bei gewöhnlicher Temperatur, aber in der Wärme entwickelt es scharfe, sehr angreifende Dämpfe. Sein specif. Gew. ist 1,697 bei 22°; es schmilzt bei 50° und siedet bei 315° unter schwacher Zersetzung. In Wasser ist es unlöslich und kalter Weingeist löst es nur sehr wenig; aber kochender Weingeist, sowie Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen es

(1) Sokoloff, sowie Lesimple (J. pr. Chem. CIII, 365) erhielten diese Modification auch schon, doch nur als Oel (über 0°). — (2) Vgl. Jahresber. f. 1863, 424 und f. 1866, 552.

Benzol. reichlich. Auch rauchende Salpetersäure löst es unverändert auf. Concentrirte Schwefelsäure vereinigt sich beim Erwärmen damit zu einer Sulfosäure. Alkoholische Kalilauge greift es ähnlich wie das Nitrobenzol an. Durch Zinn nnd Salzsäure wird es in Nitrochloranilin verwandelt, das in schönen Krystallen erhalten wird (abgeleitet von einem gradrhombischen Prisma von 109°,24'), bei 89° schmilzt und nicht unzersetzt flüchtig ist.

β-Monochlorbinitrobenzol wird nur schwierig aus β Monochlornitrobenzol durch Erhitzen mit Salpetersäure erhalten. Man fällt es mit Wasser aus, wascht es mit Wasser, dann mit kochendem Weingeist aus und läſst es aus seiner Lösung in kaltem Aether auskrystallisiren. Nach Messungen von Des Cloizeaux ist seine Krystallform ähnlich der der α-Modification, doch zeigen sich bestimmte Unterschiede. Die Grundform ist ein gradrhombisches Prisma von 100°,18'. Die Krystalle sind schwach gelblich gefärbt, äuſserst spröde; ihr specif. Gew. ist 1,6867 bei 16°,5; sie schmelzen bei 43° und ihr Siedepunkt liegt bei 315° (bei 0,762 MM. Druck). In kaltem Weingeist ist es kaum löslich, reichlicher in kochendem Weingeist. Aether, Benzol oder Schwefelkohlenstoff lösen es leichter, als die α-Modification. Gegen Salpetersäure und alkoholische Kalilauge zeigt es das Verhalten der α-Modification. Durch Zinn und Salzsäure reducirt, liefert es ein von dem α-Monochlornitranilin verschiedenes β-Monochlornitranilin, das in gradrhombischen Prismen von 110°22' krystallisirt.

Sehr auffallend ist die Veränderung, welche die β-Modification erleidet, wenn sie mit der kleinsten Menge eines Krystalls der α-Modification zusammengebracht wird. Die durchsichtigen Krystalle werden alsdann trüb und verwandeln sich dabei in die α-Modification. Läſst man sie hierauf aus Aether oder Schwefelkohlenstoff krystallisiren, so erhält man sie genau in der Form der Krystalle der α-Modification. Sie zeigen hierauf den Schmelzpunkt und die Löslichkeit derselben.

Benzol.

Umgekehrt gelingt es, doch schwieriger, die α-Modification in die β-Modification umzuwandeln, indem man die geschmolzene α-Modification plötzlich durch Eintauchen in eine Kältemischung zum Erstarren bringt, wobei sie in eine homogene durchscheinende Krystallmasse sich verwandelt. Daſs dieselbe aus der β-Modification bestehe, vermuthet Jungfleisch, weil sie leichter schmelzbar ist, als die ursprüngliche α-Modification, sowie insofern sie in Berührung mit einem Krystall letzterer Modification sich von dem Berührungspunkt aus allmälig in eine trübe Krystallmasse verwandelt, welche jetzt aus Krystallen der beständigeren α-Modification besteht.

Es bedarf indessen, auch nach Jungfleisch's Ansicht, noch weiterer Aufklärungen über diese so auffallenden Umwandlungen.

Bichlorbenzol, $G_6H_4Cl_2$. Die Darstellungsweise dieses Körpers ist schon früher (1) ausführlich beschrieben worden. Die farblosen und durchsichtigen Krystalle gehören dem monoklinometrischen System an; der ebene Winkel der rhombischen Grundfläche ist 43°,17'56", die Neigung der Axe gegen diese Fläche beträgt 46°30' (Des Cloizeaux). Es schmilzt bei 53° und siedet unzersetzt bei 171°. Sein spec. Gew. ist 1,4581 bei 20°,5; 1,241 bei 63°; 1,2062 bei 93° und 1,1366 bei 161°. Concentrirte Schwefelsäure, welche in der Kälte nicht einwirkt, verbindet sich damit bei längerer Einwirkung in der Wärme zu einer Sulfosäure. Rauchende Salpetersäure von 1,49 specif. Gew. löst es unter Wärmeentwickelung auf und verwandelt es in *Bichlornitrobenzol* (2), $G_6H_3Cl_2(NO_2)$, das durch Wasser ausgefällt und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt wird. Aus Schwefelkohlenstoff erhält man es beim Verdunsten in durchsichtigen, schwach gelb gefärbten Krystallen des

(1) Jahresber. f. 1865, 518. — (2) Auch Lesimple (J. pr. Chem. CIII, 368) beschreibt diesen Körper von dem Schmelzpunkt 55°.

Benzol. triklinometrischen Systems, welche weich und biegsam sind. Es schmilzt bei 54°,5 und siedet bei 266°. Sein specif. Gew. ist 1,669 bei 22°. Kochender Weingeist, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform lösen es reichlich; kalter Weingeist löst wenig. Wässerige Kalilauge ist ohne Wirkung, alkoholische Kalilauge greift es lebhaft an, wahrscheinlich unter Bildung von Bichlorazoxybenzol. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht und vereinigt sich damit zu einer Sulfosäure, beim Kochen damit entwickelt es schweflige Säure. Durch Zinn und Salzsäure wird es in ein *Bichloranilin* verwandelt. Ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure verwandelt es nach stundenlangem Kochen in ein Gemenge zweier isomerer Verbindungen, die sich nur schwierig trennen lassen. Die eine als *α-Bichlorbinitrobenzol*, $\Theta_6H_2Cl_2(N\Theta_2)_2$, bezeichnet, ist weniger löslich in Weingeist, als die *β*-Modification, und wird daher durch einfaches Umkrystallisiren aus Weingeist und Abwaschen damit rein erhalten. Es bildet perlmutterglänzende kleine Blättchen, die fast farblos, nur wenig gelblich gefärbt sind. Es riecht kaum bei gewöhnlicher Temperatur, doch entwickelt es beim Erwärmen einen stechenden, unerträglichen Geruch. Es schmilzt bei 87°, siedet bei 312° unter schwacher Zersetzung. Das spec. Gew. ist nach dem Schmelzen und Erstarren 1,7103 bei 16°. In kaltem Weingeist ist es fast unlöslich, in kochendem Weingeist löst es sich reichlicher, besonders aber in Aether, Schwefelkohlenstoff oder Benzol. Concentrirte Schwefelsäure vereinigt sich damit zu einer Sulfosäure, deren Barytsalz leicht krystallisirt. Alkoholische Kalilauge zerstört es leicht und unter Bildung krystallisirter Producte. Zinn und Salzsäure verwandeln es in *Bichlornitranilin*, welches J u n g f l e i s c h später genauer beschreiben will.

β-Bichlorbinitrobenzol, $\Theta_6H_2Cl_2(N\Theta_2)_2$. Es ist in den weingeistigen Mutterlaugen des vorhergehenden Productes enthalten und wird daraus durch Abdampfen erhalten. Um

es von der α-Modification vollständig zu befreien', kühlt man die heifse weingeistige Lösung des Rückstandes ab, wobei die β-Modification sich krystallinisch abscheidet, die α-Modification aber ölartig, so dafs man sie mit der Mutterlauge von den Krystallen abgiefsen kann. Zuletzt werden diese durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt.

Es bildet fast farblose, gut ausgebildete Krystalle, schmilzt bei 107° und kocht bei 318° unter schwacher Zersetzung. In kaltem Weingeist ist es etwas leichter löslich als die α-Modification, sonst verhält es sich gegen Lösungsmittel wie dieses. In seinem Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, alkoholische Kalilauge, Zinn und Salzsäure gleicht es der α-Modification.

Trichlorbenzol, $Є_6H_3Cl_3$, ist schwierig und nur aus ganz reinem Benzol auf dem angegebenen Wege darzustellen. Am Besten verwendet man zu seiner Darstellung gereinigtes Bichlorbenzol, versetzt es mit Jod, leitet Chlor ein und trennt von Zeit zu Zeit den beim Erkalten flüssig bleibenden Antheil von den Krystallen, welche letztere weiter mit Chlor behandelt werden. Nach dem Waschen mit Wasser und kohlens. Natron unterwirft man das Product einer fractionirten Destillation und scheidet durch Abkühlen des Destillats die leicht krystallisirenden, höher und niederer gechlorten Benzole ab. Durch weiter fortgesetzte fractionirte Destillationen erhält man endlich eine bei 206° siedende Flüssigkeit, welche in Eiswasser abgekühlt und mit einem Krystallfragment zusammengebracht wird, das man durch stärkeres Abkühlen der Flüssigkeit in einer Kältemischung sich verschafft. Die Flüssigkeit in dem Eiswasser geht hierbei allmälig in Krystalle über, von denen man den flüssig bleibenden Antheil abgiefst. Durch Wiederholung desselben Verfahrens erhält man zuletzt nur wenig von dem flüssig bleibenden Gemenge.

Es bildet grofse, wie es scheint, rhombische Krystalle, die farblos und durchsichtig sind und bei 17° schmelzen.

Benzol. Es siedet unzersetzt bei 206°. Es riecht ziemlich stark, aber nicht unangenehm. Sein specif. Gew. beträgt 1,5740 (Krystalle) bei 10°; 1,4658 [Flüssigkeit (1)] bei 10°; 1,4460 bei 26°; 1,4111 bei 56°; 1,2427 bei 196°, woraus sich der Ausdehnungscoëfficient für den flüssigen Zustand auf 0,000989 berechnet. Vermengt mit dem bei 53° schmelzenden Bichlorbenzol zu gleichen Moleculen, kann es bis 10° abgekühlt werden, ohne dafs sich Krystalle bilden, gegen 0° scheidet sich ein Theil des Bichlorbenzols ab und erst unter 0° gesteht Alles.

Es löst sich in Weingeist, Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol auf. Es zeigt im Allgemeinen grofse Beständigkeit. Wässerige Kalilauge ist ohne Einwirkung, über Aetzbaryt läfst es sich unzersetzt destilliren. Alkoholische Kalilauge entzieht ihm selbst bei starkem Erhitzen kein Chlor. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme auf und vereinigt sich damit, beim Erhitzen nahe auf den Siedepunkt, zu *Trichlorbenzolsulfosäure*, $C_6H_3Cl_3SO_3$, welche bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt und durch Vermischen mit Wasser aus der Schwefelsäurelösung niedergeschlagen wird. Rauchende Salpetersäure verwandelt die reine Verbindung unter Wärmeentwickelung rasch in Trichlornitrobenzol, während derselbe Körper im unreinen Zustand nur schwierig und nach langem Kochen mit Salpetersäure sich nitrirt.

Jungfleisch hat auch das nach der Methode von Mitscherlich durch Zersetzung des Trichlorbenzoltrichlorids mit alkoholischer Kalilauge dargestellte Trichlorbenzol näher untersucht. Er fand, dafs dasselbe im ungereinigten Zustande Trichlorphenol enthält, und es gelang ihm, durch Abkühlung und durch Berührung mit einem Krystallfragment von reinem Trichlorbenzol ein bei 11° schmelzendes Präparat daraus darzustellen. Dieses nitrirte sich

(1) Im Zustand der Ueberschmelzung.

mit rauchender Salpetersäure ziemlich leicht und gab ein mit dem nach obigem Verfahren dargestellten Trichlornitrobenzol übereinstimmendes Product. Jungfleisch hält demnach Sein Trichlorbenzol für identisch mit dem nach Mitscherlich's Methode dargestellten Trichlorbenzol, wenn letzteres vollkommen von anderen Beimengungen befreit wird. Benzol.

Trichlornitrobenzol, $G_6H_2Cl_3(NO_2)$, wurde schon von Lesimple (1) dargestellt, und krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in schiefen rhombischen Prismen von 105°,30', deren Prismenflächen mit der Basis einen Winkel von 63°,40' bilden. Es ist hellschwefelgelb gefärbt, schmilzt bei 57° zu einer gelben Flüssigkeit, die bei 288° ohne wesentliche Zersetzung siedet. Sein specif. Gew. ist 1,790 bei 22°. In der Kälte löst es sich nur wenig in Weingeist, reichlicher in der Wärme, besonders leicht aber in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Alkoholische Kalilauge wirkt lebhaft darauf ein; concentrirte Schwefelsäure hat in der Kälte keine Wirkung darauf, löst es aber in der Wärme unter Bildung einer Sulfosäure; beim Kochen damit entwickelt es unter dunkler Färbung schweflige Säure. Ein Gemenge von Salzsäure und Zinn verwandelt es in *Trichloranilin*. Dieses bildet ein krystallisirtes chlorwasserstoffs. Salz und ein Platindoppelsalz, doch werden die Salze im Allgemeinen durch Wasser zersetzt.

Durch ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird das Trichlornitrobenzol, sowie das Trichlorbenzol unmittelbar, in *Trichlorbinitrobenzol* (2), $G_6HCl_3(NO_2)_2$, verwandelt, wobei man einige Stunden nahe

(1) Jahresber. f. 1866, 553. — (2) In der Angabe der analytischen Resultate findet man einen auffallenden Irrthum. Der *richtig* aus dem erhaltenen Chlorsilber in zwei Analysen berechnete Chlorgehalt beträgt 10,2 pC., während der Chlorgehalt nach obiger Formel 39,2 pC. betragen würde. Diese Zahl 10,2 stimmt aber zufällig nahe mit der (eine Zeile tiefer stehenden) berechneten Stickstoffmenge 10,3 pC. überein.

Benzol. an den Kochpunkt der Mischung erhitzt. Nach dem Ausfällen mit Wasser wird mit verdünnter Kalilauge, welche sich schön gelb färbt, abgewaschen und aus Weingeist krystallisirt. Es bildet sechsseitige nadelförmige Prismen (aus Aether oft durchsichtige) von hellgelber Farbe, die bei 103°,5 schmelzen. Seine Dichtigkeit ist 1,850 bei 25°. Es siedet gegen 335° unter schwacher Zersetzung.

Alkohol löst es in der Kälte nicht, aber in der Wärme ist es darin, sowie auch in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aether löslich. Alkoholische Kalilauge greift es heftig an; Zinn und Salzsäure führt es in *Nitrotrichloranilin* über, welches noch Salze bilden kann.

Tetrachlorbenzol, $Є_6H_2Cl_4$. Durch fractionirte Destillation und Krystallisation aus einem heifsen Gemenge von Weingeist und Benzol erhält man es rein. Aus Schwefelkohlenstoff erhält man es beim Verdunsten in schönen farblosen Krystallen des monoklinometrischen Systems. Sie riechen durchdringend unangenehm, schmelzen bei 139°. Ihr Siedepunkt liegt bei 240°. Das specif. Gew. beträgt 1,7344 bei 10°; 1,4339 bei 149°; 1,3958 bei 179° und 1,3281 bei 230°.

In kaltem Weingeist ist es unlöslich, in kochendem Weingeist nur wenig löslich. Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen es schon in der Kälte ziemlich reichlich, noch mehr in der Wärme. Alkoholische Kalilauge entzieht ihm selbst in der Hitze kein Chlor. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Wärme gelöst. Durch concentrirte Salpetersäure wird es, im Falle es rein ist, beim Kochen rasch gelöst und in *Tetrachlornitrobensol* (1), $Є_6HCl_4(NΘ_2)$, verwandelt; leichter noch wird dieses durch Behandlung mit einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure erhalten. Aus kochendem Weingeist um-

(1) Lesimple beschreibt diesen Körper (J. pr. Chem. CIII, 375) als in Nadeln krystallisirt, die bei 75 bis 78° schmelzen.

Benzol.

krystallisirt erhält man es in dicken gestreiften Nadeln; aus Schwefelkohlenstoff durch langsames Verdunsten erhalten, bildet es grofse durchsichtige und farblose Krystalle des triklinometrischen Systems. Es besitzt einen eigenthümlichen, wenig hervorstechenden Geruch. Es schmilzt bei 99° und kocht bei 304° unter wesentlicher Zersetzung. Specif. Gew. 1,744 bei 25°. In kaltem Weingeist löst es sich nicht, aber leicht in heifsem Weingeist, sowie in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. In concentrirter Schwefelsäure ist es in der Wärme etwas löslich. Durch Zinn und Salzsäure wird es in *Tetrachloranilin* verwandelt.

Pentachlorbenzol, $ЄH_6Cl_5$, wird durch fortgesetzte Behandlung mit Chlorgas erhalten, wobei die Gegenwart niederer Substitutionsproducte, welche die Masse flüssig erhalten, vortheilhaft ist. Durch fractionirte Destillation werden die höher siedenden Theile für sich gewonnen und durch Krystallisationen aus Weingeist das darin unlösliche Perchlorbenzol getrennt. Man erhält es so in farblosen feinen Nadeln, die bei gewöhnlicher Temperatur schwach, den vorigen ähnlich, beim Erwärmen aber heftig riechen. Es schmilzt bei 74° und siedet ohne Zersetzung bei 272°. Sein specif. Gew. ist nach dem Schmelzen und Erstarren 1,8422 bei 10°, 1,8342 bei 16,5°, 1,6091 bei 84° (geschmolzen), 1,5732 bei 114° und 1,3824 bei 261°. In kaltem Weingeist ist es fast unlöslich, kochender Weingeist, sowie Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen es reichlich. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Wärme in bemerklicher Menge. Rauchende Salpetersäure löst es beim Erhitzen und verwandelt es rasch in *Pentachlornitrobenzol*, $Є_6Cl_5(NΘ_2)$, das sich beim Erkalten in schönen sechsseitigen Krystallblättern abscheidet. Nach dem Waschen mit Wasser entzieht man durch kochende verdünnte Kalilauge braune Beimengungen und krystallisirt es aus Weingeist um. Man erhält es so in farblosen feinen glänzenden Nadeln, aus

Benzol. Schwefelkohlenstoff in großen schönen Tafeln des monoklinometrischen Systems. Es schmilzt bei 146° und kocht unter theilweiser Zersetzung bei 328°. Specif. Gew. 1,718 bei 25°. In kaltem Weingeist ist es unlöslich; kochender Weingeist, besonders mit Benzol vermischter, löst es gut, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen es reichlich. Durch Zinn und Salzsäure wird es in *Pentachloranilin* verwandelt, das gut krystallisirt.

Das *Perchlorbenzol*, Θ_6Cl_6, welches nach demselben Verfahren darstellbar ist, wird doch noch leichter durch Behandlung des Gemenges der gechlorten Benzole mit Antimonchlorid (nach dem Verfahren von H. Müller) erhalten. Aus Schwefelkohlenstoff erhält man es in Prismen des rhombischen Systems krystallisirt. In der Kälte riecht es schwach, beim Erwärmen stark und unangenehm. Sein Schmelzpunkt wurde zu 226° bestimmt, sein Siedepunkt ist 326 (mit Quecksilberthermometer) oder 332° (mit Luftthermometer bestimmt). Sein specif. Gew. in flüssigem Zustande ist 1,569 bei 236°, 1,5191 bei 266°, 1,4624 bei 306°. In Weingeist ist es selbst in der Wärme unlöslich. 20 CC. einer gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff enthalten bei 13° 0,41 Grm. davon.

Genau damit übereinstimmend wurden die Eigenschaften des s. g. Chlorkohlenstoffs von Julin bei einer vergleichenden Untersuchung beider Körper von Berthelot und Jungfleisch (1) gefunden, zu welchem Resultat schon früher Basset (2) gelangt war. Berthelot und Jungfleisch stellten den Chlorkohlenstoff sowohl aus Benzol, als auch durch Zersetzung von Chloroform und Perchloräthylen Θ_2Cl_4 in der Hitze dar. Namentlich überzeugten Sie sich, daſs die auf letztere Art erhaltenen Präparate mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, je nach den Verhältnissen, entweder Benzol oder den gesättigten Kohlenwasserstoff Θ_6H_{14} gaben. Leitet man die Dämpfe des Chlorkoh-

(1) Ann. chim. phys. [4] XV, 330. — (2) Jahresber. f. 1867, 608.

Benzol.

lenstoffs, mit einem Wasserstoffstrom gemengt, durch eine mit Bimsstein gefüllte, zum heftigen Rothglühen erhitzte Röhre, so erleidet derselbe eine theilweise Zersetzung und es tritt hierbei ein krystallisirter naphtalinartiger Körper auf, der durch Behandlung mit kaltem Weingeist, worin er löslich ist, von beigemengtem Hexachlorbenzol getrennt werden kann. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wird er in farblosen feinen langen Nadeln erhalten, die etwa bei 80° schmelzen. Sein Geruch erinnert an den des Naphtalins und den der rohen Pyrogallussäure. Er unterscheidet sich von allen bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffen.

E. Jungfleisch (1) macht über die Chloradditionsproducte des Benzols folgende Mittheilungen. Aus Benzol und Chlorgas entsteht unter sehr verschiedenen Bedingungen hauptsächlich das von Mitscherlich entdeckte Chlorid $Ɵ_6H_6Cl_6$. Nach dem Verfahren von Church (2), durch Einwirkung einer Mischung von chroms. Kali und Salzsäure auf Benzol, erhält man eine Reihe von Additionsproducten $Ɵ_6H_6Cl_2$, $Ɵ_6H_6Cl_4$ u. s. w. Jungfleisch giebt vorläufig nur an, daſs diese Producte, bei der Destillation über Aetzkalk oder Baryt, mit den im Vorhergehenden beschriebenen gechlorten Benzolen identische Producte zu geben scheinen. Bringt man in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche im Sonnenlicht *Monochlorbenzol*, so findet eine lebhafte Einwirkung unter Entwickelung von Wärme statt und indem sämmtliches Chlor verschwindet, entsteht eine dicke ölige Flüssigkeit. Ist jedoch verhältniſsmäſsig mehr Chlor vorhanden, so entsteht auch Chlorwasserstoffsäure, wodurch das Stattfinden einer Substitution angezeigt wird und die ölige Flüssigkeit ist alsdann mit Krystallen durchsetzt. In beiden Fällen riecht das Product durchdringend,

(1) Ann. chim. phys. [4] XV, 291; Zeitschr. Chem. 1868, 484; Pharm. Centr. 1868, 583; Bull. soc. chim. [2] IX, 346. — (2) Jahresber. f. 1859, 454.

Benzol. moderig und haftend. War kein überschüssiges Chlor vorhanden, so sollen die Additionsproducte :

$$C_6H_5Cl . Cl_2$$
$$C_6H_5Cl . Cl_4$$
$$C_6H_5Cl . Cl_6$$
$$C_6H_5Cl . Cl_8$$

entstanden sein, war dagegen mehr Chlor zugegen, so soll 1 At. Chlor an die Stelle von 1 At. Wasserstoff in den vorhergehenden Producten eingetreten sein. Die Additionsproducte lassen sich nicht mit Bestimmtheit von einander trennen und nur aus den bei der Behandlung mit Kalihydrat daraus entstehenden Körpern ist die Annahme obiger Formeln begründet. Von allen Producten wurde nur der krystallinische Theil, durch Abtropfen der dicken ölartigen Flüssigkeit, Abwaschen mit kaltem Weingeist und wiederholte Krystallisationen aus Chloroform rein dargestellt. Seine Zusammensetzung ist durch die Formel $C_6H_4Cl_8$ ausgedrückt. Es krystallisirt in monoklinometrischen Prismen von 112°30′, worin die Basis mit den Prismenflächen einen Winkel von 108°35′ bildet. Diese schmelzen noch nicht bei 250°, zersetzen sich aber schon unterhalb dieser Temperatur theilweise in Pentachlorbenzol und Salzsäure. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge liefert es neben Chlorkalium das oben beschriebene Pentachlorbenzol von 74° Schmelzpunkt. Es traten hierbei 31,1 pC. Chlor an das Kalium; nach der Gleichung :

$$C_6H_4Cl_8 + 3\,KHO = C_6HCl_5 + 3\,KCl + 3\,H_2O$$

sollten 29,6 pC. Chlor austreten. Jungfleisch äufsert die Vermuthung, dafs dieser Körper mit dem von Otto (1) beschriebenen und als B bezeichneten Product der Einwirkung von Chlor auf Sulfobenzid identisch sein könne, obwohl Otto dessen Zusammensetzung durch die Formel

(1) Jahresber. f. 1866, 571.

$C_6H_5Cl_7$ ausdrückte und auch in der Beschreibung der Eigenschaften wesentliche Abweichungen sich finden.

Das ölartige Gemenge, worin diese Krystalle vertheilt waren, wurde mit weingeistiger Kalilösung gelinde erwärmt, wobei eine heftige Wärmeentwickelung stattfindet; aus der braun gewordenen Flüssigkeit fällt hierauf durch Wasserzusatz ein Gemenge eines Oels mit Krystallen nieder, während die Lösung verschiedene Körper, worunter gechlorte Phenole, enthält. Durch fractionirte Destillation der obigen, mit Krystallen gemengten Flüssigkeit erhielt Jungfleisch eine Reihe gechlorter Benzole, welche im Allgemeinen mit den von Otto (1) dargestellten Chlorbenzolen identisch zu sein scheinen, doch weichen die Angaben in manchen Punkten von einander ab. Jungfleisch konnte folgende Producte von einander trennen. *Monochlorbenzol*, identisch mit dem obigen, C_6H_5Cl, um 140° siedend. *Bichlorbenzol*, $C_6H_4Cl_2$, um 175° siedend, schon unter 0° schmelzend, daher nur isomer mit der S. 347 beschriebenen Modification. *Trichlorbenzol*, $C_6H_3Cl_3$, in zwei Modificationen, deren *eine* mit der von Mitscherlich erhaltenen identisch ist, während die andere bei etwa 60° schmilzt und wahrscheinlich aus Monochlorbenzoltetrachlorid durch Einwirkung von Kalihydrat entstanden ist :

$$C_6H_5Cl.Cl_4 + 2\,KHO = C_6H_3Cl_3 + 2\,KCl + 2\,H_2O.$$

Tetrachlorbenzol, $C_6H_2Cl_4$, tritt in großer Menge dabei auf und wird aus der bei 245 bis 250° siedenden Fraction durch Krystallisation aus Weingeist in langen glänzenden Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 35° und siedet bei 253° und ist demnach verschieden von der S. 352 beschriebenen Modification. In kochendem Weingeist ist es leicht löslich. *Pentachlorbenzol*, C_6HCl_5, tritt hierbei in reichlichster Menge auf und ist in der bei etwa 270° übergehenden Portion enthalten. Es besteht diese aber aus einem Gemenge

(1) Jahresber. f. 1866, 572.

Benzol. zweier isomeren Modificationen, die sich durch kochenden Weingeist von einander trennen lassen. Der darin lösliche Theil ist mit der früher beschriebenen Modification identisch. Der ungelöst bleibende Theil wird durch Umkrystallisationen aus einer kochenden Mischung von Weingeist und Benzol rein erhalten. Er bildet feine seideglänzende Nadeln, die rasch erhitzt bei 175° schmelzen, nach dem Erstarren aber den Schmelzpunkt von 198° zeigen, und auch bei nur wenig niederer Temperatur wieder erstarren. In kaltem Weingeist oder Aether ist er fast unlöslich. Die Entstehung dieser Modification erklärt Jungfleisch durch die Annahme eines Monochlorbenzoloctochlorids, welches mit Kalihydrat sich in folgender Weise umsetzt :

$$\text{Ɵ}_6H_5Cl . Cl_8 + 4 KHO = \text{Ɵ}_6HCl_5 + 4 KCl + 4 H_2\text{Ɵ}.$$

Die erste Modification aber entsteht aus dem S. 356 beschriebenen *Bichlorbenzolhexachlorid*. Unter den Producten der Einwirkung von Kalihydrat fand sich auch stets Hexachlorbenzol, identisch mit dem oben beschriebenen, welches nach Jungfleisch's Annahme aus einem Bichlorbenzoloctochlorid nach folgender Gleichung entstanden sein könnte :

$$\text{Ɵ}_6H_4Cl_2 . Cl_8 + 4 KH\text{Ɵ} = \text{Ɵ}_6Cl_6 + 4 KCl + 4 H_2\text{Ɵ}.$$

Die Existenz zweier Modificationen von Pentachlorbenzol steht mit der von Kekulé (1) angenommenen Structur des Benzols im Widerspruch, bedarf aber wohl noch sicheren Nachweises.

Lesimple (2) hat aus dem Dichlorbenzol, durch Auflösen in heifser rauchender Schwefelsäure, *Dichlorbenzolsulfosäure* dargestellt, die sich schon beim Erkalten krystallinisch abscheidet. Nach Zusatz von Wasser und dem Sättigen mit kohlens. Blei wurde zur Krystallisation ver-

(1) Jahresber. f. 1865, 286. — (2) J. pr. Chem. CIII, 371; Zeitschr. Chem. 1868, 225; Bull. soc. chim. [2] X, 266.

Benzol.

dampft und aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff die Säure für sich dargestellt. Sie bildet farblose rhombische Säulchen, erst über 100° schmelzend, in Wasser leicht löslich. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_6H_4Cl_2SO_3 + 2 H_2O$; sie verliert das Krystallwasser beinahe ganz über Schwefelsäure.

Das *Kalisalz*, $C_6H_3Cl_2KSO_3 + H_2O$, krystallisirt in kleinen Säulchen oder Tafeln; es ist in Weingeist und Aether unlöslich. Auf 140° erhitzt verliert es das Krystallwasser. Das *Natronsalz*, $C_6H_3NaCl_2SO_3 + H_2O$, krystallisirt in glänzenden sechsseitigen Tafeln, die bei 140° wasserfrei sind. Das *Ammoniaksalz*, $C_6H_3(NH_4)Cl_2SO_3 + H_2O$, krystallisirt in Nadeln und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Das *Barytsalz*, $C_6H_3BaCl_2SO_3$, krystallisirt wasserfrei in Blättchen, die bei 200° unter Zersetzung sich stark aufblähen. Das *Magnesiasalz*, $C_6H_3MgCl_2SO_3 + 3 H_2O$, bildet verfilzte farblose Nadeln. Das *Bleisalz*, $C_6H_3PbCl_2SO_3 + 1^1/_2 H_2O$, bildet büschelförmig gruppirte Nadeln, zuweilen auch grofse Krystalle, die an der Luft verwittern. Das *Silbersalz*, $C_6H_3AgCl_2SO_3$, durch Auflösen von Silberoxyd in der Säure dargestellt, krystallisirt in grauweifsen spiefsigen Nadeln.

Toluol.

M. Berthelot (1) ist es nun auch gelungen, die Darstellbarkeit der Homologen des Benzols aus einfacheren Kohlenwasserstoffen darzuthun. Wie beim Durchleiten von Aethylbenzol (Styrolhydrür) durch glühende Röhren etwas Methylbenzol (Toluol) entsteht (S. 376):

$$2\,C_6H_5(C_2H_5) = 2\,C_6H_5(CH_3) + C_2H_2 + H_2,$$

so läfst sich auch durch Einwirkung von freiem Wasserstoffgas auf Styrol eine gewisse Menge Toluol erhalten:

$$2\,C_6H_5(C_2H_3) + H_2 = 2\,C_6H_5(CH_3) + C_2H_2.$$

Aufserdem liefs sich noch (zweifelhaft) Aethylbenzol und

(1) Compt. rend. LXVII, 846.

Toluol. bestimmt Dimethylbenzol (Xylol) nachweisen, welch' letzteres, wie Berthelot gefunden zu haben glaubt, in der Hitze durch moleculare Umlagerung aus ersterem entsteht. Ferner tritt hierbei auch Phenylacetylen auf (S. 410). — Umgekehrt läfst sich aus Toluol wieder Styrol erhalten, welche Umsetzung jedoch nicht direct, sondern in folgenden zwei Phasen erfolge :

$$2\,C_6H_5(CH_3) = 2\,C_6H_6 + C_2H_2 + H_2$$

und :

$$C_6H_6 + C_2H_2 = C_6H_5(C_2H_3).$$

Ueber die isomeren *Dichlortoluole* ist nach einer vorläufigen Mittheilung von E. Neuhof früher (1) berichtet worden. Die später erschienene ausführliche Abhandlung (2) Neuhof's über denselben Gegenstand enthält namentlich in Betreff der Siedepunkte von ersterer abweichende, wahrscheinlich genauere Angaben, welche wir nachtragen. Der Siedepunkt des *Dichlortoluols*, $C_6H_3Cl_2 . CH_3$, wird jetzt zu 196° angegeben, der des gechlorten Benzylchlorids, $C_6H_4Cl . CH_2Cl$, zu 213 bis 214°, der des *Bittermandelölchlorids* (Chlorobenzols), durch Einleiten von Chlor in siedendes Toluol dargestellt, 204 bis 206° (uncorrigirt). Es gab beim Erhitzen mit essigs. Silber auf 130 bis 150° *essigs. Benzoläther* (3), $C_6H_5 . CH(C_2H_3O_2)_2$, der bei 43 bis 44° schmolz.

F. Beilstein und A. Kuhlberg (4) haben, nachdem Sie früher (5) die dreifach-gechlorten Toluole untersucht hatten, jetzt auch die höher gechlorten Toluole einer näheren Prüfung unterworfen.

I. Vierfach-gechlorte Toluole. Nach Ihrer Ansicht sind vier isomere Körper von der Formel $C_7H_4Cl_4$ möglich, nämlich :

(1) Jahresber. f. 1866, 597. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 319. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1857, 469. — (4) Zeitschr. Chem. 1868, 276; ausführlicher Ann. Chem. Pharm. CL, 286; Bull. soc. chim. X, 40. — (5) Jahresber. f. 1867, 660.

$C_6HCl_4 . CH_3$; $C_6H_2Cl_3 . CH_2Cl$; $C_6H_3Cl_2 . CHCl_2$; $C_6H_4Cl . CCl_3$, Toluol.

welche sie durch Einwirkung von Chlor auf Toluol und gechlorte Toluole entweder bei Gegenwart von Jod oder in der Siedehitze dargestellt haben :

1) *Tetrachlortoluol*, $C_6HCl_4 . CH_3$, ist schon von Limpricht (1) beschrieben worden ; es entsteht bei anhaltender Einwirkung von Chlor auf mit Jod versetztes Toluol, bis 100 Th. desselben um 150 Th. zugenommen haben. Sein Siedepunkt liegt bei 271°, der Schmelzpunkt bei 91 bis 92°. Rauchende Salpetersäure wirkt nur sehr langsam darauf ein.

2) *Trichlorbenzylchlorid*, $C_6H_2Cl_3 . CH_2Cl$, entsteht leicht durch Behandlung von Trichlortoluol mit Chlor in der Siedehitze. Es ist eine bei 273° ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit, von 1,547 specif. Gew. bei 23°, welche mit essigs. Kali in alkoholischer Lösung leicht unter Abscheidung von Chlorkalium essigs. Trichlorbenzyl liefert.

3) *Dichlorbittermandelölchlorid*, $C_6H_3Cl_2 . CHCl_2$, bildet sich aus Dichlortoluol bei Einwirkung von Chlor bei Siedehitze. Es ist eine bei 257° siedende Flüssigkeit von 1,518 specif. Gew. bei 22°, die beim Erhitzen mit Wasser über 100° Salzsäure und eine mit saurem schwefligs. Natron verbindbare Substanz, wahrscheinlich den Aldehyd der Bichlorbenzoësäure liefert. Durch Behandlung mit Chromsäure liefert sie *Paradichlorbenzoësäure*.

4) *Monochlorbenzotrichlorid*, $C_6H_4Cl . CCl_3$, wurde durch Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Benzotrichlorid erhalten. Es ist eine bei 245° siedende Flüssigkeit, die beim Erhitzen mit Wasser auf 190° vollständig in Salzsäure und Paramonochlorbenzoësäure zerfällt :

$$C_6H_4Cl . CCl_3 + 2 H_2O = C_6H_4Cl . CO_2H + 3 HCl.$$

Identisch mit dieser Verbindung ist das aus Benzoylchlorid

(1) Jahresber. f. 1866, 595.

Toluol. durch Behandlung mit Phosphorchlorid von Limpricht (1) dargestellte *einfach*-gechlorte Chlorobenzol, *isomer* dagegen sind die von Kolbe und Lautemann (2), sowie von Carius und Kämmerer (3) erhaltenen Verbindungen, welche bei der Zersetzung mit erhitztem Wasser resp. Chlorsalylsäure und normale Chlorbenzoësäure gaben.

II. Fünffach-gechlorte Toluole. Von den *Fünffach-gechlorten* Toluolen nehmen Beilstein und Kuhlberg die Existenz von vier isomeren Modificationen an, nämlich :

$$C_6Cl_5 . CH_3 ; \quad C_6HCl_4 . CH_2Cl ; \quad C_6H_2Cl_3 . CHCl_2 ; \quad C_6H_3Cl_2 . CCl_3,$$

welche sie sämmtlich dargestellt haben.

1) *Pentachlortoluol*, $C_6Cl_5 . CH_3$, wird durch anhaltendes Einleiten von Chlor in mit Jod versetztes Toluol, wobei zuletzt erwärmt wird, dargestellt. Zuerst reinigt man durch fractionirte Destillation; das bei 300° Siedende wird durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff, worin Tetrachlortoluol leicht, Pentachlortoluol schwer löslich ist, und zuletzt durch Umkrystallisiren aus Benzol in glänzend weifsen Krystallnadeln erhalten, die bei 218° schmelzen und bei 301° sieden. Kochende rauchende Salpetersäure ist ohne Einwirkung darauf.

2) *Tetrachlorbenzylchlorid*, $C_6HCl_4 . CH_2Cl$, wird durch Behandlung von Tetrachlortoluol mit Chlorgas in der Siedehitze als eine bei 296 bis 297° unzersetzt siedende Flüssigkeit erhalten. Ihr specif. Gew. ist 1,634 bei 25°. Es tauscht leicht ein Chloratom bei der Behandlung mit essigs. Kali aus, indem essigs. Tetrachlorbenzyl entsteht.

3) *Trichlorbenzylalchlorid*, $C_6H_2Cl_3 . CHCl_2$, wurde durch Behandlung von Trichlortoluol mit Chlor in der Siedehitze als eine bei 280 bis 281° unzersetzt siedende Flüssigkeit von 1,607 specif. Gew. bei 22° erhalten. Es erstarrt unter 0° krystallinisch.

(1) Jahresber. f. 1865, 540 — (2) Jahresber. f. 1860, 290. — (3) Jahresber. f. 1864, 349.

4) *Dichlorbenzotrichlorid*, $C_6H_3Cl_2 . CCl_3$, entsteht bei Einwirkung von Chlor auf Benzotrichlorid in der Siedehitze, so lange noch davon absorbirt wird. Es ist eine bei 273° ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit, von 1,587 spec. Gew. bei 21°, welche beim Erhitzen mit Wasser Paradichlorbenzoësäure liefert. Beim Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak verliert diese Substanz auch die beiden im Benzolkern befindlichen Chloratome, indem eine scheinbar der Formel $C_7H_5NO_3$ entsprechende, in Wasser wenig lösliche, gut krystallisirte Substanz entsteht. Erhitzt man es dagegen mit nicht zu viel wässerigem Ammoniak auf 200°, so entsteht Paradichlorbenzamid, $C_6H_3Cl_2 . CO . NH_2$.

Ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wirkt lebhaft darauf ein; durch Wasser wird eine Nitrosäure ausgefällt, welche nach dem Baryumgehalt ihres Barytsalzes für Monochlornitrobenzoësäure gehalten wurde.

III. Sechsfach-gechlorte Toluole. Ueber die sechsfach-gechlorten Toluole machen Beilstein und Kuhlberg folgende Mittheilungen. Sie unterscheiden folgende drei Körper :

$$C_6Cl_5 . CH_2Cl ; \quad C_6HCl_4 . CHCl_2 ; \quad C_6H_2Cl_3 . CCl_3,$$

welche Sie sämmtlich darstellten.

Pentachlorbenzylchlorid, $C_6Cl_5 . CH_2Cl$, wird am Besten aus mit Jod versetztem Benzylchlorid durch Einleiten von Chlor bereitet, hierauf mit Natron gewaschen und destillirt, das Destillat aber, nachdem jede Spur von freiem Jod durch abermalige Behandlung mit Natron entfernt ist, mit $^1/_{10}$ seines Gewichts Antimonchlorür versetzt und unter Erwärmen Chlor eingeleitet. Wenn kein Chlor weiter aufgenommen wird, entfernt man das Antimonchlorid durch concentrirte Salzsäure, destillirt und krystallisirt zuletzt aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol.

Es bildet feine, blendend weiſse Krystallnadeln, schmilzt bei 103° und siedet unzersetzt bei 325 bis 327°. In kochen-

Toluol. dem Weingeist ist es schwer löslich, in kaltem unlöslich; Aether löst es etwas reichlicher. Beim Erhitzen mit Weingeist und Kaliacetat giebt es Chlorkalium und Essigsäure-Pentachlorbenzyläther.

Tetrachlorbenzylalchlorid, $C_6HCl_4 . CHCl_2$, wurde durch Einleiten von Chlorgas in siedendes Tetrachlortoluol dargestellt, wodurch neben dieser Verbindung noch das Tetrachlorbenzotrichlorid entsteht, welche durch fractionirte Destillation, obgleich schwierig, zu trennen sind. Es ist eine bei 305 bis 306° siedende Flüssigkeit von 1,704 specif. Gew., die beim Erhitzen mit Wasser auf 250° Paratetrachlorbenzoësäure giebt.

Trichlorbenzotrichlorid, $C_6H_2Cl_3 . CCl_3$, wurde durch Sättigen von kochendem Trichlortoluol mit Chlorgas in blendend weiſsen, sehr feinen Krystallen erhalten. Es schmilzt bei 82° und siedet bei 307 bis 308°. In Weingeist ist es ziemlich leicht löslich. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° zerfällt es fast vollständig in *Paratrichlorbenzoësäure* und Salzsäure:

$$C_6H_2Cl_3 . CCl_3 + 2 H_2O = C_6H_2Cl_3 . CO_2H + 3 HCl.$$

Als Nebenproducte bei diesen letzten Darstellungen erhielten Beilstein und Kuhlberg krystallinische, aber relativ leichter flüchtige Körper, welche Sie zuerst als besondere Modificationen von Penta- und Hexachlortoluol beschrieben, die aber, wie Sie später (1) mittheilten, *Tetrachlorbenzol* und *Pentachlorbenzol* waren.

IV. Siebenfach-gechlorte Toluole. Von den Heptachlortoluolen stellten Beilstein und Kuhlberg die zwei ihrer Theorie nach einzig möglichen Repräsentanten:

$$C_6Cl_5 . CHCl_2 \quad \text{und} \quad C_6HCl_4 . CCl_3$$

dar.

Pentachlorbenzylalchlorid, $C_6Cl_5 . CHCl_2$, wurde durch langes Einleiten von Chlorgas in mit Jod versetztes Ben-

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 529.

Toluol.

zylalchlorid, $C_6H_5 . CHCl_2$, erhalten, worauf mit Aetznatron gewaschen und nach Zusatz von Antimonchlorid auf's Neue Chlor bis zur Sättigung eingeleitet wurde. Durch Destillation wurde das Antimonchlorid entfernt und das zwischen 310 und 340° Uebergehende mit 80procentigem Weingeist ausgekocht. Das Gelöste wurde wieder abgeschieden und fractionirt destillirt, wobei es zwischen 332 und 335° überging.

Es bildet blendend weifse, dreieckig zugespitzte Krystallblättchen, die bei 109° schmelzen. In kaltem Weingeist ist es wenig, leichter in kochendem löslich. Beim Erhitzen mit Wasser bleibt es selbst bei 300° unverändert.

Tetrachlorbenzotrichlorid, $C_6HCl_4 . CCl_3$, entsteht, wie S. 364 angegeben, neben Tetrachlorbenzylalchlorid bei der Behandlung von kochendem Tetrachlortoluol mit Chlorgas. Das bei 310 bis 320° Uebergehende wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist gereinigt.

Es bildet feine kurze Nadeln oder blendend weifse Blättchen, schmilzt bei 104° und siedet unzersetzt bei 316°. Beim Erhitzen mit Brom über 200° bleibt es unverändert. Mit Wasser über 270° erhitzt geht es langsam in Tetrachlorbenzoësäure und Salzsäure über. Es bleibt beim Destilliren mit Antimonchlorid unverändert.

Alle Versuche, in dem Toluol auch das letzte Atom Wasserstoff durch Chlor zu ersetzen, mifslangen. Wie schon erwähnt, wurde öfters eine Verwandlung der Toluolderivate in Benzolderivate beobachtet, namentlich auch, wenn Trichlorbenzotrichlorid mit dem 7- bis 8fachen Gewicht Antimonchlorid destillirt wird, wobei *Perchlorbenzol*, C_6Cl_6, auftritt. Als Schmelzpunkt desselben wurde 221°, als Siedepunkt 310° beobachtet. (Alle diese und die vorhergehenden Temperaturangaben sind direct beobachtet und nicht corrigirt.)

Trimethylbenzole (Cumol).

Unter der Bezeichnung *Cumol* hat man früher eine Anzahl isomerer Kohlenwasserstoffe von der Formel C_9H_{12} zusammengeworfen, deren genauere Unterscheidung erst

Trimethylbenzole (Cumol).

nach sorgfältigen Untersuchungen erfolgen kann. R. Fittig (1), dem man schon so vielfache Aufklärung in Betreff dieser Kohlenwasserstoffe verdankt, hat jetzt im Verein mit einigen seiner Schüler diejenigen Kohlenwasserstoffe, welche als *Trimethylbenzole* bezeichnet werden können, einer eingehenderen Untersuchung unterworfen. Der gewöhnlich *Pseudocumol* genannte, zwischen 164 und 167° siedende Theil des Steinkohlentheeröls ist hiernach, wie unten näher gezeigt wird, ein Gemenge, welches neben viel Mesitylen verhältnifsmäfsig wenig von *der* Modification des Trimethylbenzols enthält, für welche Fittig den Namen *Pseudocumol* beibehält. R. Fittig und C. Laubinger haben zunächst in das s. g. Xylol des Steinkohlentheeröls, welches hauptsächlich aus Isoxylol besteht, wie diefs früher von Fittig und Ernst (2) beschrieben wurde, 1 At. Methyl eingeführt und das hierdurch erhaltene Trimethylbenzol, das bei 166° siedet, näher untersucht. Dieses Pseudocumol giebt bei Behandlung mit kalter rauchender Salpetersäure starres *Mononitropseudocumol*, $\text{Є}_9H_{11}(N\text{Θ}_2)$. Es krystallisirt aus Alhohol in farblosen, stark lichtbrechenden langen Prismen, schmilzt bei 71° und färbt sich am Licht gelb. Es stimmt mit der früher von Schaper (3) beschriebenen Verbindung überein.

Es ist in kalter rauchender Salpetersäure unverändert löslich (wodurch es von dem Nitromesitylen sich unterscheidet), wird aber beim Kochen damit höher nitrirt. Durch Ausfällen mit Wasser nach längerem Kochen erhält man ein Gemenge von *Trinitropseudocumol* $\text{Є}_9H_9(N\text{Θ}_2)_3$ und einem Oel, das wahrscheinlich zweifach-nitrirtes Pseudocumol ist, insofern es durch Behandlung mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Salpetersäure leicht in obige Trinitroverbindung übergeht. Das Trinitropseudocumol wird

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 257 bis 298; Zeitschr. Chem. 1868, 577; Chem. Centr. 1868, 856. — (2) Jahresber. f. 1865, 556. — (3) Jahresber. f. 1867, 699.

Trimethylbenzole (Cumol).

am leichtesten direct aus dem Pseudocumol erhalten, indem man es in ein kalt gehaltenes Gemenge von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. rauchender Salpetersäure eintropft, wobei bald eine feste Krystallmasse sich abscheidet. Nach gelindem Erwärmen trägt man in kaltes Wasser ein und krystallisirt den Niederschlag nach dem Waschen mit Wasser und kohlens. Natron aus Weingeist oder Benzol um. In ersterem ist es selbst in der Siedehitze sehr schwer löslich und scheidet sich daraus in feinen, sternförmig gruppirten harten und farblosen Nadeln ab. Leichter löst es sich in Toluol oder Benzol, namentlich in der Siedehitze. Es schmilzt constant bei 185°, und ist unzersetzt sublimirbar.

Das Trinitropseudocumol wird durch Schwefelammonium leicht reducirt. Es wurde mit Weingeist und concentrirtem wässerigem Ammoniak übergossen, vier Stunden lang im Strom von Schwefelwasserstoffgas erwärmt und die tiefbraune Lösung im Wasserbad eingedampft, der Rückstand erst mit sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen und zuletzt mit einer Mischung von 2 Vol. rauchender Salzsäure und 1 Vol. Wasser ausgekocht. Letztere Lösung schied schon auf Wasserzusatz einen reichlichen hellgelben Niederschlag ab, der in Weingeist gelöst wurde, aber nur wenige Krystalle von 187° Schmelzpunkt, hauptsächlich aber eine dunkele theerartige Masse lieferte. Fittig und Laubinger äufsern die Vermuthung, dafs die Krystalle Dinitroamidopseudocumol, $C_9H_9(NO_2)_2(NH_2)$, seien. Der mit verdünnter Salzsäure zuerst erhaltene Auszug scheidet auf Zusatz von Ammoniak *Nitroamidopseudocumol*, $C_9H_{10}(NO_2)(NH_2)$, ab, das aus kochendem Wasser in gelben glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten wurde. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in Alkohol löst es sich leicht. Es schmilzt bei 137° und ist unzersetzt sublimirbar. Das *salzs. Salz* dieser Base $C_9H_{10}(NO_2)(NH_2) . HCl$ krystallisirt in fast farblosen, gut ausgebildeten quadratischen Tafeln, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Das *schwefels. Salz*

Trimethylbenzole (Cumol).

2 [$C_9H_{10}(NO_2)(NH_2)]H_2SO_4 + H_2O$ krystallisirt leicht in farblosen glänzenden Blättchen, die in der Kälte sehr wenig und auch in der Wärme schwer in Wasser lösich sind.

Obgleich zu diesen Versuchen reines Trinitropseudocumol verwendet wurde, enthält das zuletzt beschriebene Reductionsproduct doch nur 2 At. Stickstoff; vermuthlich war 1 At. Stickstoff als Ammoniak ausgetreten, wie diefs bei analogen Vorgängen schon öfters beobachtet wurde.

Von den Bromsubstitutionsproducten des Pseudocumols ist schon das *Monobrompseudocumol*, $C_9H_{11}Br$, von Beilstein (1) und Kögler, sowie von Fittig (2) und Ernst beschrieben worden; es scheidet sich beim Eintropfen von Brom in Pseudocumol krystallinisch aus, verschwindet aber wieder auf Zufügen einer gröfseren Brommenge, wobei wahrscheinlich eine flüssige Dibromverbindung entsteht. Bei fortgesetztem Zusatz von Brom erstarrt die Masse dann abermals zu *Tribrompseudocumol*, $C_9H_9Br_3$, das in dünnen farblosen und *biegsamen* Nadeln krystallisirt, die bei 225 bis 226° schmelzen. Das isomere Tribrommesitylen zeigt fast genau den nämlichen Schmelzpunkt (224°) und ist auch sonst ihm sehr ähnlich; nur sind die Krystallnadeln *spröde*.

Das Pseudocumol wird von verdünnter Salpetersäure, z. B. einer Mischung von 1 Vol. Säure von 1,4 spec. Gewicht und 2 Vol. Wasser, beim Kochen leicht oxydirt; nach beendigter Einwirkung scheidet sich beim Erkalten eine Krystallmasse ab, welche wiederholt mit 3 bis 4 Vol. Wasser versetzt und damit gekocht wird, wobei mit den Wasserdämpfen zwei isomere einbasische Säuren überdestilliren, während eine zweibasische Säure und Nitrosäuren zurückbleiben. Die Destillate werden mit kohlensaurem Natron übersättigt und eingekocht (wobei beige-

(1) Jahresber. f. 1865, 559. — (2) Jahresber. f. 1865, 556.

Trimethylbenzole (Cumol).

mengtes Nitropseudocumol überdestillirt) und die concentrirte Lösung mit Salzsäure übersättigt. Das abgeschiedene Säuregemisch wird endlich noch zur Entfernung von Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure behandelt und hierauf in Kalksalze übergeführt, die durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser eine Trennung gestatten. Die Säure des leichter löslichen Kalksalzes wurde als Xylylsäure, die des schwerer löslichen Salzes als Paraxylylsäure bezeichnet. Die mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säuren wurden ebenfalls mit Zinn und Salzsäure behandelt und die ungelöst bleibende Säure in kohlensaurem Natron gelöst und mit Salzsäure wieder abgeschieden. Fittig und Laubinger nennen sie *Xylidinsäure*.

Die *Xylylsäure* (1), $C_9H_{10}O_2 = C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CO_2H\end{cases}$, krystallisirt aus Weingeist in farblosen monoklinometrischen Prismen, die bei 126° schmelzen. In kochendem Wasser schmilzt sie, löst sich hierauf und krystallisirt beim Erkalten grofsentheils wieder in Nadeln aus. In Weingeist ist sie, namentlich in der Siedehitze, viel leichter löslich.

Das *Kalksalz* (2) dieser Säure, $(C_9H_9O_2)_2Ca + 2H_2O$, krystallisirt in farblosen, durchsichtigen, harten monoklinometrischen Prismen, die reichlich, aber nur langsam sich in Wasser lösen. Das Barytsalz, $(C_9H_9O_2)_2Ba + 8H_2O$ (?), ist in Wasser sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Ver-

(1) Als Xylylsäure von obiger Formel wurden früher beschrieben : 1) eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure von Beilstein und Kögler (Jahresber. f. 1865, 559); 2) eine bei 104° schmelzende Säure, welche bei weiterer Oxydation Insolinsäure liefern soll (Beilstein und Hirzel, Jahresber. f. 1866, 361); 3) eine bei 122° schmelzende Säure aus Bromxylol, Natrium und Kohlensäure (Kekulé, Jahresber. f. 1866, 360). Dagegen ist die von Schaper (Zeitschr. Chem. 1868, 545) kurz beschriebene Xylylsäure von 125° Schmelzpunkt, aus Pseudocumol dargestellt, identisch mit der obigen. — (2) Nach Schaper enthält dieses Salz 3 Mol. Krystallwasser.

Trimethylbenzole (Cumol).

dunsten als strahlig-krystallinische Masse. Bei der Behandlung mit chroms. Kali und Schwefelsäure wird sie leicht und vollständig zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt, zuweilen konnte nebenbei die Bildung einer kleinen Menge von Xylidinsäure nachgewiesen werden.

Paraxylylsäure (1), $C_9H_{10}O_2 = C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CO_2H\end{matrix}\right.$, krystallisirt aus Weingeist in ziemlich grofsen, concentrisch gruppirten, farblosen spiefsigen Prismen, die bei 163° schmelzen. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in siedendem sehr schwer löslich. Sie schmilzt nicht beim Kochen mit Wasser. In Weingeist ist sie sehr leicht löslich.

Ihr Kalksalz, $(C_9H_9O_2)Ca + 3^1/_2 H_2O$, krystallisirt in weichen weifsen Spiefsen, oft zu Büscheln vereinigt, die sich beim Erwärmen mit Wasser rasch lösen. Das *Barytsalz*, $(C_9H_9O_2)_2Ba + 4 H_2O$, krystallisirt in büschel- oder sternförmig gruppirten, harten farblosen Nadeln. Es ist in Wasser zwar leichter löslich als das Kalksalz, aber schwerer löslich als der xylyls. Baryt. Die Paraxylylsäure giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure dieselbe Xylidinsäure, wie die Xylylsäure auch.

Die *Xylidinsäure*, $C_9H_8O_4 = C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\right.$, deren Darstellung wir oben erwähnten, bildet eine weifse amorphe voluminöse Masse, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in siedendem Wasser sehr schwer löslich ist. In Weingeist ist sie, namentlich in der Wärme leicht löslich, und krystallisirt daraus beim Verdunsten in weifsen körnig-krystallinischen Warzen. Sie schmilzt bei 280 bis 283° und sublimirt

(1) Fittig und Laubinger halten die früher (Jahresber. f. 1867, 701) als Lauroxylylsäure beschriebene Säure für identisch mit obiger Säure. Der niedriger (bei 155°) gefundene Schmelzpunkt könne von einer Beimengung von Xylylsäure herrühren.

leicht (namentlich in einem Strom trockener Kohlensäure) in farblosen harten Nadeln (Schmelzpunkt derselben 291°).

Trimethylbenzole (Cumol).

Das *Kalksalz*, $\mathrm{C_9H_6O_4Ca}$, bildet undeutliche weifse Schuppen, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Diese enthalten Krystallwasser, das sie schon über Schwefelsäure verlieren. Das *Barytsalz*, $\mathrm{C_9H_6O_4Ba}$, bleibt beim Verdunsten als strahlig-krystallinische Masse zurück. In Wasser ist es noch leichter löslich als das Kalksalz. Durch viel Weingeist wird es aus der concentrirten Lösung in farblosen Flocken gefällt. Das *Silbersalz* wird durch Fällung als flockiger weifser Niederschlag erhalten, der in heifsem Wasser ziemlich löslich ist. Das Ammoniaksalz der Säure giebt mit Kupfervitriol einen hellblauen flockigen Niederschlag, mit Bleisalzen einen weifsen flockigen, in viel Wasser löslichen Niederschlag, mit Zinkvitriol keinen Niederschlag.

Die Säure unterscheidet sich hiernach durch ihre Eigenschaften von der isomeren Uvitinsäure.

Die Entstehung zweier verschiedenen Monocarbonsäuren aus Pseudocumol, welche bei weiterer Oxydation dieselbe Dicarbonsäure geben, erklären F. und L. durch die Annahme, dafs in diesem Kohlenwasserstoff 2 Methylatome mit gleicher Leichtigkeit oxydirbar seien, und somit bald das eine, bald das andere oxydirt werde, oder auch beide zugleich, in welchem Falle dieselbe Dicarbonsäure entstehen müsse.

R. Fittig, Ahrens und Mattheides haben früher (1) nachgewiesen, dafs das synthetisch dargestellte Methyltoluol oder Dimethylbenzol mit dem gewöhnlich als *Xylol* bezeichneten Kohlenwasserstoff des Steinkohlentheeröls (jetzt *Isoxylol* benannt) nur isomer ist. In Gemeinschaft mit Paul Jannasch hat nun R. Fittig (2) dieses Methyltoluol durch weitere Einführung von 1 At. Me-

(1) Jahresber. f. 1867, 693. — (2) Ann. Chem. Pharm. CLI, 283.

Trimethylbenzole (Cumol).

thyl in ein Trimethylbenzol verwandelt und dabei gefunden, dafs dieses mit dem Pseudocumol identisch ist. Das *Methyltoluol* wurde zunächst in Monobrommethyltoluol verwandelt, das hierbei als constant bei 204 bis 206° siedendes Oel von angenehm aromatischem Geruch erhalten wurde. Seine Verschiedenheit von dem Monobrom(iso)xylol wurde noch dadurch constatirt, dafs es mit chroms. Kali und Schwefelsäure oxydirt eine bei 190 bis 192° schmelzende Säure liefert, während das Bromxylol eine zwar isomere, aber bei 205 bis 206° schmelzende Säure giebt (1).

Das Monobrommethyltoluol wurde durch Behandlung mit Methyljodid und Natrium in Dimethyltoluol oder Trimethylbenzol verwandelt, was ziemlich glatt verlief und eine gute Ausbeute an bei 166° siedendem Kohlenwasserstoff lieferte.

Dieser Kohlenwasserstoff zeigte in seinem Verhalten gegen Brom, sowie eine Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure keinen Unterschied von dem oben beschriebenen Pseudocumol. Ebenso lieferte er beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure ein Gemenge von Xylylsäure und Paraxylylsäure, die in Betreff ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften mit den Säuren aus Pseudocumol genau übereinstimmend gefunden wurden. Die hierbei entstehende Dicarbonsäure wurde dagegen nicht ganz rein erhalten. Fittig und Jannasch erklären die zunächst auffallende Thatsache, dafs Isoxylol und Methyltoluol durch Einführung eines weiteren Methylatoms dasselbe Trimethylbenzol (Pseudocumol) liefern, durch die Annahme, dafs das Isoxylol die Methylatome an den Kohlenstoffatomen 1, 3; das Methyltoluol solche an 1, 4, das Pseudocumol aber an 1, 3, 4 enthalte (wenn man das Benzol als geschlossene Kette betrachtet und die Kohlenstoffatome desselben von links nach rechts mit 1, 2, 3, 4, 5, 6 bezeichnet).

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 696.

Trimethylbenzole. Mesitylen.

R. Fittig hat ferner gemeinsam, mit B. Wackenroder (1), eine wiederholte Untersuchung des s. g. Cumols aus Steinkohlentheeröl (des bei 164 bis 167° destillirenden Theils) mitgetheilt, woraus hervorgeht, dafs es aus einem Gemenge von Pseudocumol, mit sehr viel, häufig selbst vorwiegend Mesitylen und noch anderen Kohlenwasserstoffen besteht. Die durch Einwirkung einer Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure daraus dargestellte Trinitroverbindung schmilzt bei 230°, läfst sich aber durch Behandlung mit Benzol in zwei Körper zerlegen; *zuerst* krystallisirt daraus Trinitromesitylen, bei 232° schmelzend, hierauf folgt das oben beschriebene Trinitropseudocumol, bei 185° schmelzend, und zuletzt scheidet sich eine noch leichter schmelzende Trinitroverbindung ab. Die Identität der zwei ersten Verbindungen mit den aus Mesitylen und Pseudocumol dargestellten Nitroverbindungen wurde, aufser durch die Uebereinstimmung ihrer physikalischen Eigenschaften, auch noch durch ihr Verhalten gegen Schwefelammonium constatirt. Es ist hiernach aber auch erwiesen, dafs bei der Destillation des Camphers mit Chlorzink ebenfalls Mesitylen auftritt; denn die aus dem bei 164 bis 167° siedenden Theil des Destillats dargestellte Trinitroverbindung (2) stimmt genau mit dem Trinitromesitylen überein, und es bleibt hiernach unentschieden, ob überhaupt Pseudocumol darin vorhanden war.

A. Baeyer (3) hat gefunden, dafs beim Erhitzen der aus Brenztraubensäure entstandenen Uvitinsäure (4) mit Natronkalk Toluol sich bildet, und dafs bei Oxydation derselben Trimesinsäure entsteht. Er hält hiernach die Uvitinsäure für identisch mit der Anfangs von Fittig als Mesidinsäure bezeichneten Säure, wie diefs später auch von Fittig nachgewiesen wurde. Baeyer hebt namentlich

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 292. — (2) Jahresber. f. 1867, 701. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 119. — (4) Jahresber. f. 1862, 302.

Trimethylbenzole. Mesitylen.

hervor, dafs in der Trimesinsäure und dem Mesitylen die Seitenketten symmetrisch an den Benzolkern angelagert sind, und mithin auch in der hierzu gehörenden Dicarbonsäure keine verschiedene Anlagerung denkbar ist (nach der von Kekulé angenommenen Structur des Benzols).

R. Fittig und E. v. Furtenbach (1) setzten die Untersuchungen über Oxydationsproducte des Mesitylens (2) fort. Um gröfsere Quantitäten Trimesinsäure zu erhalten, oxydirten sie Mesitylen mit verdünnter Salpetersäure, entfernten die Nitromesitylensäure mit Zinn und Salzsäure und filtrirten die ungelöste Säure ab. Diese Säure zeigte nach dem Reinigen bei der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure ein von der Mesitylensäure abweichendes Verhalten, sie oxydirte sich viel weniger rasch. Die so erhaltene Trimesinsäure wurde mit Chlorbaryum ausgefällt, das Filtrat schied mit Salzsäure noch eine in Wasser fast unlösliche Säure ab, der Mesitylensäure sehr ähnlich, aber nicht mit den Wasserdämpfen flüchtig. Die Untersuchung ergab, dafs sie zwischen Mesitylensäure und Trimesinsäure in der Mitte steht :

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\COOH\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}CH_3\\COOH\\COOH\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$$

Mesitylen. Mesitylensäure. Neue Säure. Trimesinsäure.

Diese Säure nannten Sie *„Mesidinsäure"*, ziehen jedoch nun, da ihre Identität mit der von Finckh (3) aus Brenztraubensäure erhaltenen *Uvitinsäure* erwiesen ist, letztere Bezeichnung vor. Die Uvitinsäure bildet sich direct bei Oxydation von Mesitylen mit Salpetersäure und wird von der Mesitylensäure durch Destillation mit Wasser getrennt, wobei nur Mesitylensäure übergeht. Die rückständige Flüssigkeit scheidet die Uvitinsäure aus. Sie scheidet sich aus sie-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 292; vorläufige Mitth. Zeitschr. Chem. 1868, 1. — (2) Jahresber. f. 1866, 610. — (3) Jahresber. f. 1862, 302.

Trimethylbenzole. Mesitylen.

dendem Wasser in feinen verästelten Nadeln aus; weniger gut krystallisirt sie aus Alkohol, aus dem sie auch durch Wasser als Krystallpulver ausgeschieden werden kann. Sie schmilzt zwischen 287 und 288°, erstarrt aber schon bei 286° wieder krystallinisch und sublimirt in höherer Temperatur, ohne sich zu schwärzen. Sie hat die Formel $G_9H_8\Theta_4$. *Uvitins. Baryt*, $BaG_9H_6\Theta_4 + H_2\Theta$, krystallisirt aus Wasser in weifsen blumenkohlartigen Massen. *Uvitins. Kalk*, $GaG_9H_6\Theta_4$, bildet kleine silberglänzende Krystalle, die in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich sind. *Uvitins. Kali*, K_2, $G_9H_6\Theta_4$, krystallisirt aus Alkohol in hübschen durchsichtigen Krystallen, die sich in Wasser sehr leicht lösen. *Uvitins. Silber*, Ag_2, $G_9H_6\Theta_4$, fällt beim Vermischen einer Lösung eines uvitins. Salzes mit salpeters. Silber als weifser flockiger Niederschlag aus, der aus siedendem Wasser in farblosen verästelten Krystallgruppen erhalten werden kann. *Uvitins. Kupfer*, Gu, $G_9H_6\Theta_4$; das Blei-, Eisen- und Zinksalz sind in kaltem Wasser unlösliche Niederschläge, das Kupfersalz hellblau, das Eisensalz hellbraun. die beiden anderen weifs. *Uvitins. Aethyläther*, $(G_2H_5)_2G_9H_6\Theta_4$, wird erhalten durch Auflösen von Uvitinsäure in Alkohol und Einleiten von Salzsäure als krystallinisch erstarrendes Oel. Die Krystalle schmelzen bei 35°, erstarren nur schwierig, sind in Wasser unlöslich, leicht löslich in Aether und Alkohol. Die Uvitinsäure wird durch Oxydationsmittel in Trimesinsäure übergeführt, jedoch ihrer geringen Löslichkeit halber langsamer als Mesitylensäure. Von trimesins. Salzen wurden noch mehrere dargestellt. Das *neutrale trimesins. Natron*, Na_3, $G_9H_3\Theta_6$, ist in Wasser leicht löslich und wird durch Krystallisation in undeutlich krystallinischen Massen, durch Ausfällen mit Alkohol in farblosen voluminösen Flocken erhalten. Das saure *Natronsalz*, Na, $G_9H_5\Theta_6$, krystallisirt in glänzenden Blättchen, ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslich, doch auch hier weniger als die freie Säure. *Saures trimesins. Kali* krystallisirt aus heifsem Wasser in büschelförmig gruppir-

Trimethylbenzole. Mesitylen.

ten Nadeln K, $\mathrm{C_9H_5O_6}$. Das *saure Barytsalz*, $\mathrm{Ba(C_9H_5O_6)_2 + 4\,H_2O}$, scheidet sich aus verdünnter heifser Lösung von Trimesinsäure beim Zusatz von Chlorbaryum in haarfeinen langen glänzenden Nadeln ab. *Trimesins. Kalk*, $\mathrm{Ca_3(C_9H_3O_6)_2 + H_2O}$, krystallisirt in farblosen Warzen. Das *Zinksalz*, $\mathrm{Zn_3(C_9H_3O_6)_2 + 2\,H_2O}$, krystallisirt in harten glänzenden Prismen, die in heifsem wie kaltem Wasser schwer löslich sind. *Trimesins. Eisenoxyd* ist ein amorpher hellbrauner Niederschlag. Das *Nickelsalz* krystallisirt in grünen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Das *Kupfersalz* ist ein hellblauer, das *Bleisalz* ein weifser Niederschlag. Durch schwefels. Magnesia oder Mangan wird die Lösung des neutralen Natriumsalzes nicht getrübt. *Trimesins. Aethyläther*, $\mathrm{(C_2H_5)_3, C_9H_3O_6}$, erhält man durch Auflösen der Trimesinsäure in absolutem Alkohol und Sättigen mit Salzsäuregas in zolllangen Prismen, die bei 129° schmelzen, sich in Wasser gar nicht, in siedendem Alkohol und Aether weniger lösen. — Beim Erhitzen der Trimesinsäure mit Kalk erhielten Sie aufser einem Gemenge organischer Säuren Benzol, das als Binitrobenzol bestimmt wurde.

Styrol.

M. Berthelot (1) setzte Seine Untersuchungen über Styrol und Styrolhydrür (Aethylbenzol) fort. Leitet man Aethylbenzoldampf durch eine mäfsig rothglühende Porcellanröhre, so zersetzt es sich völlig. Es entsteht hauptsächlich Styrol :

$$\mathrm{C_6H_5(C_2H_5) = C_6H_5(C_2H_3) + H_2},$$

während das isomere Dimethylbenzol nur Spuren von Styrol liefert. Daneben bildet sich Benzol, dessen Entstehung Berthelot durch die gegenseitige Einwirkung von Styrol und Wasserstoffgas erklärt :

$$\mathrm{C_6H_5(C_2H_3) + H_2 = C_6H_6 + C_2H_4};$$

ferner wurde Methylbenzol (Toluol) erhalten (ungefähr 1/3

(1) Compt. rend. LXVII, 328, 394; Zeitschr. Chem. 1868, 588.

Styrol.

von dem Gewicht des Styrols) und in geringer Menge Dimethylbenzol. Wenigstens gab dieser Theil bei der Oxydation mit Chromsäure Terephtalsäure. Wie Berthelot später gefunden hat, tritt hierbei auch Phenylacetylen (S. 410) auf. — Auf nassem Wege erhält man Styrol aus Aethylbenzol mitttelst des bromwasserstoffs. Styrols (Bromäthylbenzols), das sich bei Einwirkung von Brom auf siedendes Aethylbenzol bildet.:

$$\Theta_6H_5(\Theta_2H_5) + Br_2 = \Theta_6H_5(\Theta_2H_4Br) + HBr.$$

Nebenbei bildet sich stets etwas bromirtes Aethylbenzol $\Theta_6H_4Br(\Theta_2H_5)$. Durch Entziehung des Bromwasserstoffs läfst sich aus dem Bromäthylbenzol Styrol erhalten. Läfst man es bei 180⁰ auf essigs. oder benzoës. Alkalien wirken, so erhält man neben etwas Styrol (und Metastyrol) hauptsächlich das Acetat oder Benzoat des Styrolalkohols. — Ebenso erhält man Styrol neben Aethylbenzol durch die Einwirkung von Natrium :

$$2\,\Theta_6H_5(\Theta_2H_4Br) + Na_2 = \Theta_6H_5(\Theta_2H_3) + \Theta_6H_5(\Theta_2H_5) + 2\,NaBr.$$

Am Besten erhält man jedoch das Styrol durch die Einwirkung von wässerigem Kalihydrat bei 180⁰, wobei sich zuerst Metastyrol bildet :

$$\Theta_6H_5(\Theta_2H_4Br) + KH\Theta = \Theta_6H_5(\Theta_2H_3) + KBr + H_2\Theta.$$

Bei Destillation dieses Productes erhält man Styrol neben einem Oxydationsproduct (Styrolyläther, $\Theta_{16}H_{18}\Theta$?). — Von der der Aethylenreihe entsprechenden Styrolreihe giebt Berthelot folgende kurze Notizen :

1) Styrol : $\Theta_6H_5 . \Theta_2H_3$.

2) Bromid : $\Theta_6H_5 . \Theta_2H_3Br_2$.

3) Hydrür (Aethylbenzol) : $\Theta_6H_5 . \Theta_2H_5$.

4) Hydrobromat : $\Theta_6H_5 . \Theta_2H_4Br$. Letzteres ist eine schwere Flüssigkeit, siedend zwischen 200 und 210⁰. Es verliert leicht sein Brom durch doppelten Austausch.

5) Hydrojodat : $\Theta_6H_5 . \Theta_2H_4J$. Schwere Flüssigkeit, erhalten durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf den Alkohol.

Styrol.

6) Styrolyl : $[C_6H_5(C_2H_4)]_2$. Dickes Oel, über 300° flüchtig, erhalten durch Einwirkung von Natrium auf das Hydrobromat.

7) Benzoat : $C_6H_5 . C_2H_4O . C_7H_5O$. Krystallisirbar und ohne Zersetzung flüchtig.

8) Acetat : $C_6H_5 . C_2H_4O . C_2H_3O$. Flüssig, siedet gegen 200°.

9) Alkohol : $C_6H_5 . C_2H_4 . OH$. Er ist eine Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch, dichter als Wasser; siedet gegen 225°.

Terpentinöl.

M. Berthelot (1) hat durch Behandlung mit Jodwasserstoff, wodurch Er aus Styrol, C_8H_8, und Naphtalin, $C_{10}H_8$, die Hydrüre (2) darstellte, je nach den Bedingungen aus dem *Terpentinöl*, $C_{10}H_{16}$, folgende Hydrüre erhalten : 1) Camphenhydrür, $C_{10}H_{16}(H_2)$, entsprechend dem Hydrochlorat, $C_{10}H_{16}(HCl)$, ist eine Flüssigkeit, ungefähr vom Siedepunkt 165°; sie wird in der Kälte von gewöhnlicher Schwefelsäure nicht angegriffen, löst sich in rauchender Salpetersäure ohne Oxydation, unter Bildung eines Nitrokörpers. Lauwarme rauchende Schwefelsäure löst es unter Bildung einer in Wasser löslichen gepaarten Säure; mit Brom bildet es ein krystallinisches Derivat u. s. w. 2) Terpilenhydrür, $C_{10}H_{16}(H_2)(H_2)$, entsprechend dem Dihydrochlorat, $C_{10}H_{16}(2HCl)$. Diefs ist eine bei 170 bis 175° siedende Flüssigkeit, schwer von dem vorigen zu trennen, in rauchender Schwefelsäure nur unvollständig löslich. Versetzt man das Gemenge mit Wasser, so scheidet sich ein klebriges Product (ein Polymeres?) von Camphergeruch aus. 3) Ein gesättigter Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{22}$, siedet zwischen 155 und 160°, widersteht den Einwirkungen von Brom, rauchender Schwefel- und Salpetersäure u. s. w. 4) C_5H_{12}, Amylwasserstoff, durch Spaltung entstanden (?). Diese Bildungen, wie die anderen Reactionen des Terpen-

(1) Compt. rend. LXVII, 327. — (2) Jahresber. f. 1867, 349.

tinöls, veranlassen Berthelot, es als ein Condensationsproduct des Methyläthylacetylens, $C_2H_2[C_2H_4(CH_3)]$, aufzufassen. Terpentinöl.

A. Bauer und E. Verson (1) haben durch Zersetzung des aus Diamylen erhaltenen Rutylenbromids (2) mit alkoholischer Kalilösung eine bei 156 bis 160° siedende Flüssigkeit erhalten, deren Zusammensetzung so ziemlich mit der Formel $C_{10}H_{16}$ übereinstimmt. Allein obgleich das Product zu wiederholten Malen fractionirt und sowohl mit ganz concentrirter Kalilauge, als auch mit Natrium in Röhren auf 200 bis 220° erhitzt wurde, gelang es doch nicht, ein reines Product zu erhalten. Die Reindarstellung ist überhaupt sehr schwierig. Erstens ist es nicht möglich, die letzten Spuren Brom zu entfernen; zweitens verbinden sich die Kohlenwasserstoffe Diamylen und auch Rutylen eben so begierig mit dem Sauerstoff der Luft (3), wie das gewöhnliche natürliche Terpentinöl; endlich werden auch bei der Einwirkung der *alkoholischen* Kalilauge nicht unbeträchtliche Mengen von zusammengesetzten Aethern gebildet. — Die Dampfdichtebestimmung ergab 4,32, für $C_{10}H_{16}$ berechnet sich 4,70. Der Kohlenwasserstoff ist

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 52; Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LVIII, 1025. — (2) Jahresber. f. 1865, 511. — (3) Wenn man ganz reines, völlig neutrales Diamylen längere Zeit lose verkorkt stehen läßt, so wird der Geruch eigenthümlich ätherisch und terpentinartig, während die Innenfläche des Korks ebenfalls, wie bei Terpentinöl, gelblich-weiß gefärbt wird. Das so veränderte Diamylen hat keinen constanten Siedepunkt, reagirt stark sauer und wirkt bleichend. Es ist Sauerstoff hinzugetreten und durch Schütteln mit kohlens. Kalk wurde ein lösliches Kalksalz, wohl essigs. Kalk, erhalten, so daß bei der Oxydation an der Luft niedrige Glieder der Fettsäurereihe gebildet werden. Aehnlich wird auch das Diamylenoxyd durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft dick, gelblich, zeigt einen höheren Siedepunkt und reagirt sauer. Die Analyse des veränderten Diamylenoxyds, aus dem ein bei 180 bis 200° siedender Theil abgeschieden wurde, gab mit der Formel des Monacetats von Diamylenoxyd $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{20}\\H.C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_2$ übereinstimmende Resultate.

Terpentinöl. völlig farblos und wasserhell, hat einen stark an Terpentinöl erinnernden Geruch, der besonders beim Stehen an der Luft hervortritt. Er brennt, angezündet, mit hell leuchtender, rufsender Flamme. Läfst man zu der auf — 17° abgekühlten Verbindung Brom tropfen, so verbinden sich die ersten Tropfen ohne Bromwasserstoffentwickelung; auf Zusatz einer gröfseren Menge erfolgt heftige Reaction unter Auftreten von Bromwasserstoff. Aehnlich, aber schwächer reagirt Jod. Salpetersäure wirkt heftig oxydirend, und in rauchender Schwefelsäure löst sich die Substanz unter starker Bräunung auf. Wässerige sowie gasförmige Salzsäure wirken schon in der Kälte ein und verbinden sich damit. — Bei mehrere Stunden langem Durchleiten von Salzsäuregas durch die bei 10° gehaltene Verbindung bräunte sich das Product stark. Die Flüssigkeit wurde mit Kali gewaschen, getrocknet und fractionirt. Die bei 180 bis 200° übergehende Partie zersetzte sich unter Schwärzung und starker Salzsäureentwickelung; bei etwa 180° destillirte ein fast ungefärbtes, nach Salzsäure riechendes Product, dessen Zusammensetzung annähernd der Formel $2(\Theta_{10}H_{16}) + HCl$ entsprach. Die Versuche zur Darstellung einer Verbindung mit Wasser aus dem Kohlenwasserstoff gaben ein negatives Resultat. — Die Entstehung des neuen Kohlenwasserstoffs aus Amylen zeigen folgende Gleichungen:

$$\Theta_5H_{10} + \Theta_5H_{10} = \Theta_{10}H_{20}$$
$$\Theta_{10}H_{20}Br_2 + 2\,KH\Theta = 2\,KBr + 2\,H_2\Theta + \Theta_{10}H_{18}$$
$$\Theta_{10}H_{18}Br_2 + 2\,KH\Theta = 2\,KBr + 2\,H_2\Theta + \Theta_{10}H_{16}.$$

Die Verfasser halten das Product für *Tereben* (1).

Die in dem Steinkohlentheeröl enthaltenen, schwerer als Cumol flüchtigen Kohlenwasserstoffe sind bis jetzt nur sehr unvollkommen bekannt. Berthelot (2) glaubt darin Sty-

(1) Jahresber. f. 1862, 457. — (2) Jahresber. f. 1867, 592.

rol, einen als *Cymol* bezeichneten, bei 180° siedenden Kohlenwasserstoff, Naphtalinhydrür $\text{Є}_{10}H_{10}$ (bei 205° siedend) und höher siedende feste Kohlenwasserstoffe nachgewiesen zu haben. N. Tawildarow (1) hat den bei 175 bis 195° übergehenden Theil einer Untersuchung unterworfen, die jedoch auch kein bestimmtes Resultat gab. Zuerst wurden durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure die darin löslichen Oele entfernt, der Rückstand mit Wasserdampf abgetrieben und fractionirt destillirt. Es zeigte sich jedoch kein constanter Siedepunkt, sondern die zwischen 172 und 190° destillirten und von 5 zu 5° aufgesammelten Portionen waren fast gleich grofs. Die Zusammensetzung veränderte sich von 89,1 C und 11,1 H bis 87,5 C und 12,5 H, während das allgemeine Verhalten gegen Reagentien wesentlich unverändert blieb. Rauchende Salpetersäure verwandelte sie in schwere Oele. Brom erzeugte beim Erwärmen unter Entwickelung von Bromwasserstoff Krystalle, die aus Benzol umkrystallisirt weifse, stark glänzende Nadeln bildeten. Ihr Schmelzpunkt ist 227°. In Wasser und in Weingeist sind sie unlöslich, nicht unzersetzt flüchtig. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $\text{Є}_9H_{13}Br_3$. Tawildarow ist hiernach geneigt, die Zusammensetzung des Hauptbestandtheils des indifferenten Kohlenwasserstoffs Є_9H_{14} anzunehmen, wonach derselbe dem Terpentinöl homolog wäre.

Terpentinöl.

Der bei 174° siedende Antheil gab bei Behandlung mit Salpetersäure eine der Toluylsäure gleichende Säure in geringer Menge.

Naphtalin.

Berthelot und Jungfleisch (2) haben das Perchlornaphtalin, $\text{Є}_{10}Cl_8$, näher untersucht, hauptsächlich in der Absicht, es mit dem s. g. Chlorkohlenstoff von Julin (Perchlorbenzol) zu vergleichen. Sie stellten es dar durch

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 278. — (2) Ann. chim. phys. [4] XV, 331; Chem. Centr. 1868, 620; Zeitschr. Chem. 1868, 565.

Naphtalin. Behandlung von Naphtalin mit Chlorgas und beendigten die Einwirkung unter Zusatz von Antimonchlorid. Das Product wurde sublimirt und aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. In seinen Eigenschaften weicht es von dem von Laurent beschriebenen Perchlornaphtalin ab. Man erhält es in prächtigen Krystallen des geradrhombischen Systems, die bei 135° schmelzen. Es siedet unter schwacher Zersetzung bei 403° (mit dem Luftthermometer von Berthelot gemessen). 20 CC. seiner bei 15° gesättigten Lösung in Schwefelkohlenstoff enthalten 5,86 Grm. davon.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickelt es violette Dämpfe. Mit Jodwasserstoffsäure liefert es beim Erhitzen dieselben Producte wie das Naphtalin. Leitet man es in Dampfform mit Wasserstoffgas durch eine glühende Röhre, so erhält man neben Naphtalin namentlich harzartige und gefärbte Producte, wie sie das Naphtalin unter denselben Umständen auch liefert.

Th. Hermann (1) untersuchte die Einwirkung von chloriger Säure auf Naphtalin. — Eine bei etwa 80° hergestellte Lösung von 128 Grm. Naphtalin in 600 Grm. reiner Schwefelsäure wurde mit 600 Grm. Wasser verdünnt und mit noch 128 Grm. Naphtalin gemischt, dann in sehr kleinen Portionen, etwa innerhalb fünf Tagen, 368 Grm. gepulvertes chlors. Kali eingetragen. Die Mischung färbt sich hierdurch sofort gelb, dann tief braun und bleibt braun bis gegen Ende der Reaction. Man mufs das lose verschlossene Gefäfs häufig bewegen; die Mischung erwärmt sich ziemlich stark, und es ist Sorge zu tragen, dafs die Temperatur nicht über 40° steigt. Die gebildete chlorige Säure wirkt energisch auf das Naphtalin und es entweicht nur Kohlensäure in geringen Mengen.

(1) Ann. Chem. Pharm. CLI, 63; vorläuf. Mitth. Zeitschr. Chem. 1868, 551.

Naphtalin.

Wenn etwa die Hälfte des chlors. Salzes eingetragen ist, scheidet sich saures schwefels. Kali aus, dessen Menge sich fortwährend vermehrt. Gleichzeitig werden ölige Massen gebildet, die theils oben auf schwimmen, theils sich zu Boden setzen. Nimmt endlich die Flüssigkeit wieder eine gelbrothe Farbe an, so erwärmt man gelinde oder läfst besser die Mischung unter häufigem Umschütteln mehrere Tage stehen. Im Gefäfs zeigt sich dann grünes Chlorigsäuregas, und die Reaction ist vollendet, wenn diefs Gas wieder verschwunden ist. Die Mischung besteht aus einer klaren, beim Schütteln sich milchig trübenden Flüssigkeit, aus der sich die Krystalle des schwefels. Kali's nebst einer gelbrothen Masse von butterartiger Consistenz abgesetzt haben. — Man trennt die Flüssigkeit von der abgesetzten weichen Substanz und zieht letztere so lange mit warmem Wasser aus, bis keine saure Reaction mehr erfolgt. Diese sauren Flüssigkeiten nehmen beim Stehen allmälig eine tief dunkelbraune Farbe an. Sie werden wiederholt mit Aether ausgezogen, wodurch man gelbe, grün fluorescirende Lösungen erhält, die bei der Destillation braun werden. Es sind hierdurch die Producte der Hauptsache nach geschieden; dieselben sind : eine chlorhaltige Säure, Phtalsäure, das saure Kalisalz einer neuen Sulfosäure und Bichlornaphtalin. — Die chlorhaltige Säure erhält man, wenn man die erwähnten Aetherauszüge vom Aether befreit und mit Benzol auszieht. In der Lösung befindet sich aufser der Säure noch eine dunkle harzige Substanz, die durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser leicht abgeschieden werden kann. Nach Entfernung des Benzols zieht man den Rückstand mit warmem Wasser aus und entfärbt die Lösung mit Thierkohle. Beim Verdunsten scheidet sich die chlorhaltige Säure in ölförmigen Tropfen ab; man löst in Benzol auf und läfst an der Luft verdunsten. Aus dem so erhaltenen Syrup scheiden sich bei längerem Stehen Krystalle von Phtalsäure ab, die durch Fällen mit essigs. Blei aus sehr verdünnter Lösung entfernt werden kann. Nach

Naphtalin. der Abscheidung des Blei's gewinnt man die chlorhaltige Säure durch Verdunsten von Neuem. Sie stellt über Schwefelsäure getrocknet eine etwas gefärbte Substanz dar. Wasser löst sie ziemlich leicht, Alkohol, Aether und Benzol lösen sie reichlich. Ihre Zusammensetzung ist $\Theta_{10}H_7Cl\Theta_5$, und sie entsteht nach der Gleichung :

$$\Theta_{10}H_8 + (ClH\Theta_2)_3 = \Theta_{10}H_7Cl\Theta_5 + (ClH)_2 + H_2\Theta.$$

Die Leichtigkeit, mit welcher schon beim Kochen mit Wasser diese Säure ihr Chloratom gegen Hydroxyl austauscht, macht es schwer, sie in gröſserer Menge zu gewinnen, und gestattet nicht, Salze von ihr darzustellen. — Leichter noch als durch Wasser entsteht daraus durch Barythydrat eine neue Säure, *Dioxynaphtalinsäure*, $\Theta_{10}H_8\Theta_6$:

$$\Theta_{10}H_7Cl\Theta_5 + H_2\Theta = \Theta_{10}H_8\Theta_6 + HCl.$$

Aus dem erhaltenen Barytsalz läſst sich diese Säure leicht abscheiden. Sie ist dann noch nicht krystallisirbar, und um sie völlig rein zu gewinnen ist es nöthig, sie mehrmals in ein Salz, am Besten das saure Barytsalz, überzuführen und hieraus wieder abzuscheiden. — Zur Darstellung kann man zweckmäſsig die wässerigen, noch nicht entfärbten Auszüge der chlorhaltigen Säure verwenden. Die Säure wird Anfangs als zähe Substanz erhalten, die jedoch nach einigem Stehen, besonders beim Reiben mit einem Glasstab, zu krystallisiren beginnt und innerhalb mehrerer Tage zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Nach der Bestimmung von Carius sind die Krystalle monoklinometrische Prismen mit nicht sehr starker Neigung; vorherrschend ist meistens $\infty P \infty$, wodurch sie tafelförmig erscheinen.

Die Dioxynaphtalinsäure löst sich ungemein leicht in Wasser, Weingeist oder Aether, in Benzol ist sie nicht löslich. Ihre Lösung reagirt stark sauer; sie treibt Kohlensäure aus. Beim Kochen der ammoniakalischen Lösung mit salpeters. Silber wird Silber reducirt. Mit Salpetersäure oxydirt liefert sie Phtalsäure. Beim Erhitzen der Säure wird sie schon unter 100° weich und schmilzt bei

etwa 126° zu einer Flüssigkeit, die erst bei einer viel niedereren Temperatur wieder erstarrt. Beim Erhitzen zwischen Uhrgläsern im Sandbade sublimirt, ohne Auftreten von Wasserdämpfen, eine in Wasser schwer lösliche Säure, und es bleibt eine braune Substanz zurück, die bei starkem Erhitzen, mit Hinterlassung von etwas Kohle, gelbe, stark riechende Dämpfe liefert, welche theils krystallinisch, theils als ölige Tropfen sich verdichten. Diese Zersetzung beginnt schon über 150°. Auch die Salze liefern bei raschem Erhitzen aromatisch riechende Dämpfe, und geben, besonders die Blei- und Kupfersalze, ein in schönen gelben Nadeln oder Blättchen krystallisirtes Sublimat einer in Wasser unlöslichen, in Aether und Alkohol schwer löslichen Substanz. — Die Dioxynaphtalinsäure, $Є_{10}H_8Θ_6$, ist zweibasisch. Die meisten Salze derselben sind in heifsem Wasser leicht löslich. Die sauren Salze werden leichter krystallisirt erhalten, als die neutralen. Essigs. Blei ruft in der kalten Lösung des neutralen Barytsalzes einen in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag hervor; Eisenchlorid verursacht eine gelbbraune Fällung, auch in saurer Lösung. Das *Kalisalz*, $Є_{10}H_6K_2Θ_6$, stellt mikroscopische rhombische Säulchen dar und ist sehr zerfliefslich. Es wird, aus der amorphen Säure dargestellt, nicht krystallinisch erhalten. Das *saure Kalisalz*, $Є_{10}H_7KΘ_6 + H_2Θ$, bildet kugelig vereinigte Nadeln, oder, aus überschüssiger amorpher Säure krystallisirt, rhombische Prismen oder Pyramiden. Es verliert bei 100° sein Krystallwasser. — Das *Barytsalz*, $Є_{10}H_6BaΘ_6 + 3H_2Θ$, scheidet sich bei Neutralisation der Säure mit Barytwasser nach der Concentration als ein Brei von rhombischen Säulchen aus. Bei 110° verliert es das Krystallwasser und bräunt sich bei etwa 160° unter Abgabe aromatischer Dämpfe. Das *saure Barytsalz*, $Ba(Є_{10}H_7Θ_6)_2$, aus dem vorigen durch Zusatz der berechneten Säuremenge zu erhalten, krystallisirt in klinorhombischen, oft zwillingsförmig vereinigten Prismen; zuweilen

Naphtalin. bildet es auch erbsengrofse Warzen, die aus concentrisch gruppirten Säulchen zusammengesetzt sind. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heifsem leichter löslich. — Erwärmt man die mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure zum Verdunsten, so entweicht Ammoniak und scheint durch wiederholtes Eindampfen fast alles Ammoniak ausgetrieben zu werden. Beim Stehen scheidet sich aus der ammoniakhaltigen syrupförmigen Masse das *saure Ammoniaksalz* in Form feiner Nadeln aus. Neutralisirt man diefs durch Umkrystallisiren gereinigte Salz mit Kalk- oder Barytwasser, so erhält man schön krystallisirende Doppelsalze. Zu ihrer Darstellung mufs das krystallisirte Ammoniaksalz verwendet werden; sie werden nicht erhalten, wenn man eine Lösung der Säure zur einen Hälfte mit Ammoniak, zur anderen Hälfte mit Kalk- oder Barytwasser neutralisirt und verdunstet. Das *Ammoniak-Barytsalz*, $Ba . (NH_4)_2 . (C_{10}H_6O_6)_2 + 2H_2O$, krystallisirt in vielflächigen monoklinometrischen Prismen. Das Krystallwasser entweicht nebst etwas Ammoniak bei 120°; bei 140° findet Zersetzung statt. Das *Ammoniak-Kalksalz*, $Ca . (NH_4)_2 . (C_{10}H_6O_6)_2$, erscheint in glänzenden klinorhombischen Säulchen. Das *Ammoniak-Kupfersalz*, aus dem Barytdoppelsalz erhalten, stellt blaue rhombische Prismen $Cu . (NH_4)_2(C_{10}H_6O_6)_2$ dar. — Durch Umsetzung des sauren Barytsalzes erhält man in mikroscopischen monoklinoëdrischen Säulchen, meist kugelig vereinigt, eine Verbindung von *neutralem* und *saurem Kupfersalz*, $Cu_3H_2 . (C_{10}H_6O_6)_4 + 2H_2O$. Die hierbei freigewordene Säure findet sich in der Mutterlauge. Das Salz ist getrocknet ein hellblaues Pulver. Wird die Lösung des neutralen Barytsalzes mit schwefels. Kupfer versetzt, so entsteht ein schwer lösliches basisches und, wie es scheint, das leichter lösliche saure Kupfersalz. — Das *neutrale Bleisalz*, $C_{10}H_6PbO_6$, ist ein weifser amorpher Niederschlag, der sich beim Auswaschen allmälig auflöst. Kocht man den frisch gefällten Niederschlag mit überschüssigem essigs. Blei, so bildet sich die schwer lösliche, krystallinische, ba-

Naphtalin.

sische Verbindung $(\Theta_{10}H_6Pb\Theta_6)_4 + PbH_2\Theta_2 + 4H_2\Theta$, die auch direct erhalten werden kann, wenn man eine heiſse concentrirte Lösung der Säure mit überschüssigem essigs. Blei versetzt und kocht. Es sind monoklinometrische Täfelchen, die bei 110° das Krystallwasser abgeben und getrocknet ein glänzendes Pulver bilden. Löst man dieſs Bleisalz mit Hülfe einiger Tropfen Salpetersäure in heiſsem Wasser auf und läſst erkalten, so erhält man monoklinometrische Säulen (häufig mit zugespitzten Endflächen) der Verbindung von saurem mit neutralem Bleisalz, $Pb_7H_{10}(\Theta_{10}H_6\Theta_6)_{12} + 16\,H_2\Theta$. Es ist schwer löslich in Wasser und schmilzt beim Erhitzen schon unter 100° im Krystallwasser; bei 110° wird es völlig entwässert. — Läſst man Phosphorsuperchlorid auf das Kalisalz einwirken, so wird das Gemenge unter Erwärmung und Salzsäureabgabe flüssig, indem Phosphoroxychlorid und das Chlorid der Säure $\Theta_{10}H_6\Theta_4Cl_2$ gebildet werden. Letzteres ist eine ölige Flüssigkeit und wird durch Wasser unter Rückbildung der Säure zersetzt. Das erhaltene Gemenge lieferte mit Alkohol erwärmt den *Aether* der Säure $\Theta_{10}H_6(\Theta_2H_5)_2\Theta_6$, der nach Destillation des überschüssigen Alkohols, Waschen des Rückstandes mit Wasser und Ausziehen mit Aether als ziemlich dickflüssige, angenehm nach Früchten riechende Substanz erhalten wurde. Mit Barythydrat zersetzt er sich wieder. — Die Dioxynaphtalinsäure ist hiernach eine Dicarbonsäure mit zwei vertretbaren Hydroxylgruppen :

$$\Theta_8H_4\begin{cases}(\Theta\Theta\Theta H)_2\\(\Theta H)_2\end{cases}.$$

Erhitzt man die Säure mit 50proc. Jodwasserstoffsäure einige Zeit auf 180°, so wird ohne Kohlensäurebildung reichlich Jod ausgeschieden, und man erhält eine ziemlich schwer lösliche, in schönen rhombischen Prismen krystallisirende Säure, die wie Benzoësäure sublimirt, mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung giebt und in neutraler Lösung weiſse Blei- und Silberniederschläge liefert.

Naphtalin.

Die Phtalsäure bildet sich bei der Einwirkung von chloriger Säure auf Naphtalin ungefähr in derselben Menge wie die chlorhaltige Säure, von der sie durch Fällen mit essigs. Blei vollständig getrennt werden kann. Das Kalksalz, $Ȼ_8H_4ȻaƟ_4 + H_2Ɵ$, krystallisirt in rhombischen Prismen, die bei 160° ihr Krystallwasser abgeben. Das Kupfersalz, $Ȼ_8H_4ȻuƟ_4 + H_2Ɵ$, ist in heifsem Wasser leicht löslich, krystallisirt in blauen rhombischen Prismen und verliert bei 160° sein Wasser. Auch wurden aus feinen Nadeln bestehende Häute einer Verbindung von neutralem und saurem Barytsalz erhalten : $Ba_5H_2(Ȼ_8H_4Ɵ_4)_6$. Der saure phtalsaure Baryt, $Ba . (Ȼ_8H_5Ɵ_4)_2$, bildet kleine rhombische Säulchen. Er ist in heifsem Wasser leicht löslich und verliert beim Erhitzen auf 150° (bis 200°) so viel Phtalsäure, dafs ein Gemenge von saurem und neutralem Salz von beiläufig obiger Zusammensetzung zurückbleibt.

Die in Wasser unlösliche fettige Substanz, die oben erwähnt wurde, und die sich in reichlicher Menge bildet, besteht im Wesentlichen aus Nadeln von *Bichlornaphtalin*, $Ȼ_{10}H_6Cl_2$, die mehr oder weniger von einer braunen dickflüssigen Masse umhüllt sind. Man unterwirft sie, nach dem Waschen mit etwas Alkohol, der Destillation, wobei die braune Verunreinigung unter Abgabe von Salzsäure und mit Zurücklassung einer glänzenden naphtochinonhaltigen Kohle, die mit Aether übergossen demselben goldgelbe Farbe und grüne Fluorescenz ertheilt, zersetzt wird, während das Bichlornaphtalin sich verflüchtigt, und als ölförmige, leicht erstarrende Masse sich ansammelt. Dasselbe wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und zunächst in Form langer farbloser Nadeln erhalten. Das Bichlornaphtalin kann auch direct durch Krystallisation aus der rohen Masse gewonnen werden, wenn diese nicht sehr dunkel gefärbt und sehr verunreinigt ist. Hermann giebt folgende Bildungsgleichung für das Bichlornaphtalin :

$$Ȼ_{10}H_8 + Cl_2Ɵ_2 = Ȼ_{10}H_6Cl_2 + H_2Ɵ + Ɵ,$$

wobei gleichzeitig chinonartige Körper gebildet werden. (S. unten.) — Der Verf. hat, wie Laurent, das Bichlornaphtalin in verschiedenen Formen erhalten und glaubt drei als isomer unterscheiden zu müssen. Er hat den Schmelzpunkt jeder derselben mehrere, oft viele Grade über dem Erstarrungspunkt gefunden, ersteren häufig verschieden, letzteren dagegen stets constant. Die *erste* Modification sind die erwähnten farblosen langen Nadeln, die aus der alkoholischen Lösung der durch Destillation gewonnenen Masse zuerst auskrystallisiren und in reichlicher Menge erhalten werden. Sie sind spröde, schmelzen bei etwa 68° und erstarren bei 64°. Concentrirt man die alkoholische Lösung etwas, so erhält man noch eine Krystallisation von denselben Nadeln, oder ein Gemenge dieser und der folgenden Modification. Bei weiterem Verdunsten der Lösung, die Anfangs gelb, durch die Concentration dunkler gefärbt wird, scheiden sieh braune ölige, beim Erkalten erstarrende Massen ab, aus denen durch Krystallisation das Bichlornaphtalin nicht mehr rein erhalten werden kann. Die getrocknete Masse mufs destillirt werden, bisweilen mehrmals, wie auch das Umkrystallisiren des Destillats aus Alkohol wiederholt werden mufs, um das Bichlornaphtalin farblos zu erhalten. Aus der so gereinigten alkoholischen Lösung krystallisiren endlich farblose, stark glänzende, zugespitzte rhombische Nadeln oder Blätter, meist sternförmig gruppirt oder zu kleinen weifsen Kugeln vereinigt. Sie sind spröde, schmelzen bei etwa 51° und erstarren bei 44°. Es scheint diese *zweite* Modification mit der Modification „C“ Laurent's übereinzustimmen. Statt dieser Nadeln oder mit ihnen zugleich wurden breite federförmige Blätter erhalten, die gleichsam aus einem zarten Mittelnerv und je sechs bis acht rechtwinkelig abstehenden Seitennerven zusammengesetzt sind. Manchmal verschwanden sie jedoch unter Alkohol und wurden durch die erwähnten spitzen Nadeln ersetzt. Sie sind nach dem Trocknen blafsgelb, wachsweich, nicht pulverisirbar, schmelzen bei etwa 51° und erstarren bei 49°.

Naphtalin. Sie gehören zur zweiten Modification und sind wahrscheinlich nicht völlig rein. Ein andermal wurden solche wachsweiche und gefärbte Krystalle erhalten, die mehr besenförmig ausgebildet waren und zur ersten Modification gehörten. Einmal wurde eine *dritte* Modification in stark perlglänzenden, in Alkohol etwas schwer löslichen Blättern erhalten, die bei 98° schmelzen und bei 92° zu einer perlglänzenden Masse erstarren.

Läfst man die Anfangs erwähnte dunkelbraune Flüssigkeit, die bereits wiederholt mit Aether ausgezogen ist und im Wesentlichen Schwefelsäure und schwefels. Kali enthält, in mäfsig concentrirtem Zustande längere Zeit stehen, so scheidet sich *chlornaphtochinonsulfos. Kali* in braunen Krystallrinden ab. Die Rinden werden gewaschen, auf Fliefspapier getrocknet und in gepulvertem Zustande mit verdünntem Alkohol oder Wasser von saurem schwefels. Kali befreit. Endlich wird der Rückstand durch Kochen mit Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und verdunstet, wodurch man braune undurchsichtige krystallinische Massen des Salzes $\Theta_{10}H_4KClS\Theta_6$ erhält. Diefs Salz ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol sehr wenig, in Aether unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt sauer und besitzt eine intensive, schön rothbraune Farbe. Es färbt Seide schön röthlich; Wolle wird auch bei Anwendung von Beizmitteln nicht gefärbt. Zuweilen krystallisirt es deutlicher, anscheinend in rhombischen Säulchen. Es giebt ein bräunliches Pulver und verliert beim Trocknen etwas kygroscopisches Wasser. Metalllösungen rufen in der Lösung des sauren Salzes keine Niederschläge oder Farbenveränderungen hervor; nach der Neutralisation mit Ammoniak wird Silber aus der Lösung reducirt; essigs. Blei verursacht eine blafsrothe, Chlorbaryum bei nicht zu grofser Verdünnung eine braune Fällung. Durch Zink und Salzsäure wird die Lösung leicht entfärbt. Hält man ein Stückchen des Salzes in die Flamme, so bläht es sich wurmförmig auf. Bei späteren Versuchen, wo die Reaction nach dem Eintragen des

chlors. Kali's nicht durch Erwärmen, sondern durch längeres Stehenlassen unter häufigem Umschütteln beendet wurde, behielt die Flüssigkeit ihre gelbrothe Farbe und nahm erst nach dem Verdünnen mit Wasser eine tief braune Farbe an. In diesem Falle zeigte das Salz der Sulfosäure, das übrigens ganz analog erhalten war, die Zusammensetzung $C_{20}H_9K_2Cl_3S_2O_{12}$. Es ist in seinen Eigenschaften dem ersten Sulfosalz gleich, giebt ein helleres Pulver und ist in Alkohol und Aether weniger schwer löslich. — Scheidet man aus der schwefels. Mutterlauge die Schwefelsäure ab, so erhält man in reichlicher Menge eine braune syrupförmige Masse, woraus eine krystallisirte Verbindung nicht zu erhalten war. Die freie Säure scheint in reiner Form leicht aus dem Barytsalze gewonnen werden zu können, welches jedoch seiner Leichtlöslichkeit in Wasser halber schwierig darzustellen ist. Durch Abscheidung des Baryts erhält man eine hellrothbraune Lösung, aus der beim Verdunsten weifse glänzende gelbe Blättchen oder Nadeln krystallisiren. — Bezüglich der ersten Sulfosäure glaubt der Verfasser, dafs sich zuerst nach der Gleichung :

$$1)\quad C_{10}H_8 + Cl_2O_2 = C_{10}H_6Cl_2O_2 + H_2O$$

Bichlorhydronaphtochinon (Bichlorbioxynaphtalin, siehe Naphtochinone) bildet, dafs dieses durch weitere Oxydation unter gleichzeitiger Bildung des Bichlornaphtalins in Bichlornaphtochinon übergeführt wird :

$$2)\quad (C_{10}H_6Cl_2O_2)_2 + C_{10}H_8 + Cl_2O_2 = (C_{10}H_4Cl_2O_2)_2 + C_{10}H_6Cl_2 + 3\,H_2O,$$

und dafs dieses Bichlornaphtochinon sich mit dem vorhandenen sauren schwefels. Kali unter Austritt von Salzsäure zu dem Kalisalze der Sulfosäure vereinigt :

$$3)\quad C_{10}H_4Cl_2O_2 + SO_4HK = C_{10}H_4ClKSO_6 + HCl.$$

Für die bei der zweiten Darstellung gewonnene Sulfosäure mufs man annehmen, dafs nur ein Chloratom durch Hydroxyl ersetzt wird, und dafs sich ein Molecul Wasser mit der Verbindung vereinigt hat :

Naphtalin.

$(C_{10}H_4Cl_2O_2)_2 + (SO_4HK)_2 = C_{20}H_9K_2Cl_3S_2O_{12} + HCl$.

Ob die Säure $C_{10}H_5ClSO_6$ zu Gräbe's Oxynaphtochinonsulfosäure, $C_{10}H_6SO_6$, in naher Beziehung steht, kann noch nicht entschieden werden; wahrscheinlich kommt ihr die doppelte Moleculargröſse zu.

Das Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$, erhielt der Verf. folgendermaſsen. Das Kalisalz, $C_{10}H_4KClSO_6$, liefert bei der trockenen Destillation weiſse, bei stärkerem Erhitzen gelbrothe Dämpfe, die sich rasch condensiren, während reichlich schweflige Säure entweicht. Uebergieſst man das Destillat oder die gebliebene Kohle mit Aether, so erhält man goldgelbe, schön grün fluorescirende Lösungen. Beim Verdunsten scheiden sich in geringer Menge gelbe oder rothe Flocken ab, die nach dem Trocknen, zwischen Uhrgläsern erhitzt, ein gelbes Sublimat aus zarten Blättchen liefern. In etwas gröſserer Menge wurde es bei Destillation der braunen, das Bichlornaphtalin enthaltenden Masse erhalten, oder neben anderen noch nicht untersuchten Zersetzungsproducten bei der Destillation des Rückstandes der Aetherauszüge, die von chlorhaltiger Säure und auch ziemlich vollständig von Phtalsäure befreit waren. In beiden Fällen wurden am Ende der Destillation bei starkem Erhitzen des kohligen Rückstandes gelbrothe Dämpfe gebildet, die sich condensirten. Durch Auskochen der Kohle mit Alkohol oder Aether wurde eine gelbe fluorescirende Lösung erhalten, aus der nach der Destillation ein rothes Pulver sich abschied. Durch Sublimation des letzteren zwischen Glasschalen wurde ein prächtiges zartes Sublimat erhalten, glänzende dichroïstische Nadeln oder Blätter, die orangeroth gefärbt und meist federförmig eingeschnitten sind. In Alkohol und Aether ist das Naphtochinon mit goldgelber Farbe löslich; die Löslichkeit ist gering, doch verleiht schon eine Spur die gelbe Farbe. Die Lösung zeigt grüne Fluorescenz, die alkoholische in geringerem Grade. Nach Zusatz von Ammoniak mit salpeters. Silber gekocht reducirt die Lösung Silber. Mit Zink und

Salzsäure wird sie langsam entfärbt. Mit alkoholischem Kali giebt die Substanz eine dunkle Lösung, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schöner Purpurfarbe und wird beim Verdünnen mit Wasser, anscheinend unverändert, wieder abgeschieden. Beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure in Gegenwart von Silber wird sie oxydirt und es scheiden sich beim Erkalten glänzende rhombische Blättchen aus, die sich wie phtals. Silber verhalten.

Naphtalin.

Anthracen.

C. Gräbe und C. Liebermann (1) erhielten Anthracen bei der Destillation über Zinkstaub aus Alizarin (vgl. in diesem Bericht bei Alizarin), Purpurin, Chrysophansäure und Aloïn. Sie untersuchten ferner einige Verbindungen des Anthracens, wozu sie es aus dem über 350° siedenden Theil des schweren Steinkohlenöls darstellten. Nach wiederholten Krystallisationen aus Weingeist zeigte es den Schmelzpunkt 210°.

Wird es mit Schwefelkohlenstoff gemengt und 1 Mol. Brom hinzugefügt, so entsteht kein *Monobromanthracen*, sondern nur die Hälfte des Anthracens geht in *Dibromanthracen* über, während Bromwasserstoffsäure entweicht. Man vermischt daher Anthracen unter Schwefelkohlenstoff mit 2 Mol. Brom und krystallisirt das *Bibromanthracen*, $G_{14}H_8Br_2$, aus Benzol um, wodurch es in langen gelben, bei 221° schmelzenden Nadeln erhalten wird. In Weingeist oder Aether ist es in der Kälte schwer löslich, leicht in Benzol. Mit Pikrinsäure bildet es eine rothe, schön krystallisirende Verbindung, mit Schwefelsäure eine Sulfosäure. Durch Kalihydrat wird das Brom nicht abgeschieden. Salpetersäure verwandelt es beim Kochen noch leichter als das Anthracen in *Oxanthracen* (Anthrachinon), $G_{14}H_8\Theta_2$, das bei 275 bis 276° schmolz.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 49, 104, 186; Zeitschr. Chem. 1868, 279, 503, 724; Chem. Centr. 1868, 948; Bull. soc. chim. [2] X, 482.

Anthracen.

Anthracen wird bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbad grün, unter Bildung von *Anthracensulfosäure*, deren Bleisalz, $C_{14}H_9SO_3Pb$, in gelblich-weifsen Säulen krystallisirt.

Durch Erhitzen von Anthracen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor auf 150 bis 160°, Waschen des Products mit Wasser und Umkrystallisation aus kochendem Weingeist erhielten Sie *Anthracenbihydrür*, $C_{14}H_{12}$, als weifse Masse von intensiv violetter Fluorescenz. Es schmilzt bei 106° und kocht bei 302 bis 303°. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Mit Pikrinsäure bildet es keine Verbindung. Es ist mit dem Stilben [Toluylen nach Märker (1)] isomer, von dem es aufser durch seinen Schmelz- und Siedepunkt sich auch noch dadurch unterscheidet, dafs es bei der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure Oxanthracen liefert. Beim Erhitzen zum Rothglühen zersetzt es sich in Anthracen und Wasserstoffgas.

Wird es nochmals mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 200° erhitzt, so erhält man ein *Tetrahydrür*, $C_{14}H_{14}$, das leichter schmilzt und in Weingeist noch löslicher ist als das Bihydrür. In der Rothglühhitze zerfällt es in Anthracen und Wasserstoffgas.

Gräbe und Liebermann drücken die Constitution des Anthracens durch das Schema :

```
      H   H
      C — C
     /     \
  HC         CH
     \     /
      C = C
     /     \
  HC         C — CH
     \     /       \
  HC — C             CH
         \         /
          C   =   C
          H       H
```

aus, wobei sie sich namentlich auf die von Limpricht (2)

(1) Jahresber. f. 1865, 547 und f. 1866, 600. — (2) Jahresber. f. 1867, 592.

Anthracen.

beobachtete Bildungsweise des Anthracens aus Benzylchlorid unter Austreten von Chlorwasserstoff stützen. Es besteht das Anthracen hiernach aus drei Benzolringen mit zweimal zwei gemeinschaftlichen Kohlenstoffatomen.

J. Fritzsche (1) verfolgte Seine Untersuchungen (2) über Kohlenwasserstoffe weiter und theilt vorläufig Folgendes mit.

Zur Darstellung Seines neuen Reagens auf Kohlenwasserstoffe empfiehlt Er folgende Methode. 500 CC. Salpetersäure von 1,38 bis 1,40 specif. Gew. werden in einem Kolben mit 2500 CC. Wasser verdünnt, das Gemisch auf 90° erhitzt und in dasselbe eine beliebige Menge (bis gegen 15 Grm.) des Körpers $\text{G}_{14}H_{10}$, den Er jetzt *Photen* nennt, eingetragen, worauf das Ganze ununterbrochen geschüttelt wird. Der Kohlenwasserstoff sinkt allmälig unter und seine Oberfläche bedeckt sich unter Annahme einer gelben Farbe mit feinen nadelförmigen Krystallen, bald aber wird er roth-violett, indem sich zugleich die hellgelbe Flüssigkeit dunkler färbt und salpetrige Säure entwickelt. Man schüttelt weiter, um Zusammenbacken des Kohlenwasserstoffs zu verhindern, bis sich derselbe gänzlich in eine flockige Masse verwandelt hat, die beim Innehalten der Bewegung sich nach der Oberfläche begiebt. Nun erhitzt man unter öfterem Umschütteln im Sandbade zum Kochen, wobei der vorher röthliche Körper sich unter reichlicher Entwickelung von salpetriger Säure wieder gelb färbt, läfst, wenn die Entwickelung beendigt ist, noch etwas kochen und filtrirt unmittelbar. Man erhält so einen voluminösen strohgelben Körper, aus mikroscopischen Nadeln und Blättchen bestehend, der nach dem Auswaschen und Trocknen 30 pC. mehr wiegt, als der angewendete Kohlenwasserstoff. Die abfiltrirte Flüssigkeit setzt beim Erkalten einen

(1) N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 43; Compt. rend. LXVII, 1105; J. pr. Chem. CV, 129; Zeitschr. Chem. 1869, 114; Chem. Centr. 1868, 958. — (2) Jahresber. f. 1867, 600.

Anthracen. dunkelgelben Niederschlag ab. Das so erhaltene Rohproduct besteht der Hauptsache nach aus einem Oxy- und einem Nitroproduct, letzteres ist das neue Reagens. Zur Trennung löst man 1 Grm. in 1 Liter 95 procentigen Alkohols durch Kochen auf und läfst die nöthigenfalls filtrirte Lösung erkalten, woraus sich beim Erkalten das Reagens in feinen Blättchen ausscheidet. Man filtrirt, wenn die Temperatur der Flüssigkeit noch etwas höher als die des Zimmers ist, und erhält so sogleich ein ziemlich reines Product (35 bis 45 pC. des angewendeten Kohlenwasserstoffs). Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich beim weiteren Erkalten noch etwas Reagens ab, das mit Nadeln des Oxyproductes verunreinigt ist. Beim Abdestilliren der abermals filtrirten Flüssigkeit erhält man das in Alkohol leichter lösliche Oxyproduct, mit nur wenig Reagens verunreinigt, von dem es nach dem Trocknen durch Auflösen in Steinkohlenöl ungefähr vom Siedepunkt 120° getrennt werden kann. Beim Erkalten setzt sich zuerst nur Oxyproduct in Nadeln ab, das Reagens bleibt gelöst oder scheidet sich, wenn zu viel davon im Gemenge enthalten war, später ebenfalls aus. Aus der Lösung in Steinkohlenöl kann das Reagens durch Zusatz von Alkohol gefällt werden, da es in einem Gemisch beider Flüssigkeiten weniger löslich ist. Das Gemisch, welches man dann durch Abdestilliren der Mutterlauge erhält, kann zur Auflösung des Rohproducts wieder benutzt werden. — Man kann das Rohproduct auch direct in Steinkohlenöl lösen und aus der Lösung nach dem Absetzen des Oxyproducts das Reagens durch Alkohol in Form mehr oder weniger gewundener Blättchen fällen. — Ueber die Reinheit des Reagens entscheidet das Mikroscop. Wenn man nicht einen von dem durch die Einwirkung des directen Sonnenlichts entstehenden Parakörper völlig freien Kohlenwasserstoff zur Darstellung des Reagens verwendet, geht diese schwer zu entfernende Substanz mit in das Reagens über, wo sie durch das Mikroscop zu entdecken ist. Ueber die Anwesenheit eines anderen, dem

Anthracen.

Reagens sehr ähnlichen Körpers, der sich jedoch nicht mit Kohlenwasserstoffen verbindet, kann das Mikroscop nicht entscheiden. Um das Reagens auch hiervon frei zu wissen, verbindet man es mit einem Kohlenwasserstoff, und scheidet es aus dieser, durch das Mikroscop als rein erkannten Verbindung wieder ab. — Die Verbindungen des Reagens mit den Kohlenwasserstoffen bilden sich ziemlich leicht, allein das Umkrystallisiren ist schwierig. Sie bedürfen, wie es scheint, eines Ueberschusses des Kohlenwasserstoffs zu ihrer Bildung; denn wenn man reine Verbindungen umkrystallisiren will, erhält man oft ein Gemenge von Reagens und Verbindung, so dafs also Kohlenwasserstoff in der Mutterlauge zurückblieb. — Zur Darstellung des Reagens in zur Analyse geeignetem Zustande bediente Er sich einer Verbindung, die aus einem bei 193° erstarrenden Kohlenwasserstoff, dem *Phosen*, dessen Reindarstellung schon lange grofse Schwierigkeit bereitete, erhalten worden war. Kocht man diese in dunkelbraunrothen Blättern krystallisirende Verbindung anhaltend mit 95 procentigem Alkohol, so verschwindet ihre Farbe nach und nach und es bleibt ein schwach röthliches Pulver zurück. Man filtrirt durch ein heifses Filter, da die Lösung beim Erkalten sehr rasch eine kleine Menge blauvioletter Nadeln absetzt, und nach dem Auswaschen mit heifsem Alkohol bleibt das Reagens als pulverförmiger, aus mikroscopischen quadratischen Tafeln bestehender Körper zurück. Durch Umkrystallisiren aus Steinkohlenöl erhielt Er einmal lange brüchige Nadeln, ein andermal nadelförmige Blätter. Letztere ergaben bei der Analyse die Formel $\Theta_{14}H_6(N\Theta_2)_2\Theta_2$. Es ist von Anderson's Binitroxanthracen (1) wohl zu unterscheiden. — Fritzsche nennt es *Oxybinitrophoten*. Die Verbindung dieses Körpers mit Photen erhält man in violetten Rhomben, wenn man 9 Th. des Reagens und 10 Th. des Koh-

(1) Jahresber. f. 1861, 678.

Anthracen. lenwasserstoffs in 100 Th. Steinkohlenöl löst und die durch ein heifses Filter heifs filtrirte Flüssigkeit erkalten läfst. Die Ausbeute beträgt ungefähr 25 pC. mehr, als das angewandte Reagens wiegt. Die Formel derselben ist $C_{14}H_{10} . C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. — Mit Stilben (aus Bittermandelöl nach Laurent dargestellt) verbindet das Oxybinitrophoten sich zu einer in orangerothen Blättchen krystallisirenden Verbindung $C_{14}H_{12} . C_{14}H_6(NO_2)_2O_2$. Das Reagens verbindet sich also mit den Kohlenwasserstoffen, wie die Pikrinsäure, zu gleichen Moleculen. — Die Formel des Photens, $C_{14}H_{10}$, wird durch die von Troost ausgeführte Dampfdichtebestimmung (durch Erhitzen in Schwefeldampf) bestätigt. Diese ergab 6,3; die theoretische Dichtigkeit beträgt für 2 Vol. 6,145. —

Fritzsche berichtet sodann über neue Versuche zur Abscheidung von Kohlenwasserstoffen aus Steinkohlenöl mittelst Pikrinsäure (1). — In einem Steinkohlenöle, das bei 150° zu sieden begann, dessen Kochpunkt sich aber bald steigerte, wurde rohe Pikrinsäure (auf 4 Th. Oel 1 Th. Säure) heifs gelöst, die heifse Lösung von den Unreinigkeiten abgegossen und bei Zimmertemperatur der Krystallisation überlassen. Die Lösung erfüllte sich mit nadelförmigen Krystallen, die durch Abpressen von Oel befreit und zwischen Fliefspapier ohne Anwendung von Wärme getrocknet wurden. Auf 44 Kilogrm. Oel erhielt Er 8,5 Kilogrm. trockener Verbindung, von der je 800 Grm. in einem Platinkessel mit der nöthigen Menge Wasser und Aetzammoniak übergossen der Destillation unterworfen wurden. Zuerst ging ein ölartiger Körper über dann folgten bald erstarrende Producte, so dafs das Kühlrohr warm erhalten werden mufste. Diefs Gemenge von Naphtalin und Oel wurde durch ein leinenes Tuch geseiht, der Krystallbrei stark ausgeprefst, das flüssige Product aber wurde

(1) Vgl. Jahresber. f. 1862, 420.

Anthracen.

einer Temperatur unter 0° ausgesetzt, wo es zu einer teigigen Masse gestand. Diese wurde bei derselben Temperatur filtrirt, der Krystallbrei abermals ausgeprefst, das Flüssige aber, welches stets noch viel Naphtalin gelöst enthält, der Destillation mit Wasser unterworfen. Der ölartige Körper geht viel leichter mit den Wasserdämpfen über und kann so einigermafsen von Naphtalin getrennt werden. Eine weitere Trennung wurde dadurch erreicht, dafs das naphtalinhaltige Oel im Chlorcalciumbad bei 150° und höher in einer Retorte im durchstreichenden Luftstrom erhitzt wurde; das Kühlrohr war mit einer Kältemischung umgeben, nnd so gingen, namentlich in der ersten Hälfte der Destillation, nur Spuren von Naphtalin (1) mit über. — Die von der ersten Krystallisation der pikrins. Verbindung abgegossene Mutterlauge gab noch viel Krystalle, sowohl in der Kälte, als durch neuen Zusatz von Pikrinsäure, und enthielten diese Krystallisationen erst sehr wenig und später gar kein Naphtalin mehr. Beim vierten Zusatz von Pikrinsäure wurde keine Verbindung des Oels mehr erhalten, sondern in der Kälte schieden sich fast nur Krystalle von Pikrinsäure aus. Beim Erwärmen veränderten sich die zuletzt abgeschiedenen Pikrinsäurekrystalle nicht; doch ergab sich, dafs ihnen hie und da einzelne kleine rhombische Tafeln einer Verbindung mit Kohlenwasserstoff aufsafsen, die beim Erhitzen sich trübten. — Das so erhaltene naphtalinfreie Oel verhält sich wie ein Gemenge von wenigstens zwei Körpern. Eine Portion z. B. hatte bei 15° ein specif. Gew. von 0,978 und begann bei 158° zu sieden. Das specif. Gew. des bei 158 bis 160° Uebergehenden war 0,947, das specif. Gew. des bei 165 bis 170° Uebergehenden war 0,977, das specif. Gew. des bei 174 bis 178° Ueber-

(1) Einen Naphtalingehalt erkennt man sehr leicht, wenn man einen Tropfen des Oels auf einer Glasplatte ausbreitet und einige Zeit an der Luft liegen läfst; das Oel verflüchtigt sich leicht und Naphtalin bleibt krystallinisch zurück.

Anthracen. gehenden war 1,004 und der braune Destillationsrückstand hatte ein specif. Gew. von 1,026. Aus diesem Gemenge läfst sich durch Fractionirung ein Oel vom Siedepunkt 178 bis 180° und specif. Gew. 1,01 bei +20° abscheiden.

Ein leichteres Steinkohlentheeröl, das bei 125° zu sieden begann, sich aber bei der Destillation ebenfalls als ein Gemenge erkennen liefs, gab beim Zusammenbringen mit wenig Pikrinsäure sofort eine Trübung und unmittelbar darauf eine Ausscheidung eines gelben voluminösen Niederschlags, der aus mikroscopischen Nadeln oder haarförmigen gewundenen Krystallisationen bestand. Diefs Verhalten hat, wie unten weiter erörtert werden wird, in einem Alkaloïdgehalt des Oels seinen Grund, der beseitigt werden mufs. — In 42 Kilogrm. des so gereinigten Oels wurden 10,5 Kilogrm. Pikrinsäure heifs gelöst und die noch warme Lösung der Winterkälte ausgesetzt. Zuerst krystallisirte Pikrinsäure aus, diese löste sich jedoch wieder und statt ihrer bildeten sich allmälig schöne Krystalle der bereits früher erhaltenen orangefarbigen Verbindung (1). Die Umwandlung ist als vollendet zu betrachten, wenn bei einer Probe sämmtliche Krystalle unter Abdunstung eines eigenthümlich aromatisch riechenden Kohlenwasserstoffs trübe werden. Die Krystalle werden nach dem Abgiefsen der Oellösung gelinde zwischen Papier geprefst, und dann entweder sogleich mit Wasser und Ammoniak der Destillation unterworfen, oder in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt, da an freier Luft leicht ein Theil des Kohlenwasserstoffs abdunstet. Sie liefern bei der Destillation zwischen 10 und 11 pC. Oel. Durch oft erneuten Zusatz von Pikrinsäure und Zersetzung der erhaltenen Verbindung wurden einstweilen von dem in Arbeit genommenen Oel 28 pC. abgeschiedenes Oel gewonnen. — Die Krystalle der Verbindung besitzen in reinem Zustande eine schön citronengelbe Färbung, sind je-

(1) Jahresber. f. 1862, 421.

doch oft durch geringe Beimengung von organischen Verunreinigungen dunkel gefärbt. Anthracen.

Kokscharoff hat die Krystalle gemessen, soweit es ihre leicht eintretende Veränderung zuliefs, und fand, dafs die gewöhnlich tafelförmig oder auch prismatisch ausgebildeten Krystalle dem monoklinometrischen System angehören; das Axenverhältnifs ist a : b : c = 1,9477 : 1,0951 : 1, der Winkel der Klinodiagonale mit der Hauptaxe = 87°4′. Die hauptsächlichsten Flächen waren + P, ∞ P, ∞ P2, P ∞, 1/2 P ∞ und 0 P.

Das daraus durch Ammoniak abgeschiedene Oel besafs ein specif. Gew. von 0,863 bis 0,866; begann bei 125 bis 127° zu sieden; der Kochpunkt war jedoch nicht constant, sondern stieg allmälig bis gegen 140° C., so dafs auch dieses Oel ein Gemisch ist. Es hat einen blumenduftartigen, von dem des Steinkohlenöls gänzlich verschiedenen Geruch; seine Verbindung mit Pikrinsäure bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. — Fritzsche untersuchte auch das Verhalten des im Handel vorkommenden Toluols, Xylols und Cumols gegen Pikrinsäure. Die meisten der hier verwendeten Oele mufsten erst mit wenig Pikrinsäure von darin enthaltenen Basen gereinigt werden. In den so gereinigten Oelen wurde Pikrinsäure (4 : 1) gelöst und es entstanden in der Kälte Krystalle, die der oben beschriebenen Verbinduug vollkommen ähnlich waren in Form und Verhalten, und aus denen bei Destillation mit Ammoniak Oele erhalten wurden, deren Siedepunkte für Toluol und Xylol wenigstens denen der angewandten Oele entsprachen. Das Toluol gab ein bei 109 bis 112° siedendes, das Xylol ein bei 134 bis 140° siedendes Oel; das Cumol, dessen Siedepunkt zu 149 bis 152° angegeben war, lieferte Oele, die zwischen 138 und 142° zu sieden begannen. Doch scheint nicht alles s. g. Toluol und Xylol mit Pikrinsäure verbindbar zu sein, wie diefs auch schon durch frühere Versuche dargethan wurde. — Fritzsche betont wiederholt die Wichtigkeit der Behandlung der Steinkoh-

Anthracen. lenöle mit Pikrinsäure, sowohl als Trennungsmittel, als auch als Prüfstein für die Reinheit der Oele. Bezüglich der Prüfung auf Reinheit theilt Er noch Folgendes mit. In 5 Grm. Retinyl wurde 1 Grm. Pikrinsäure gelöst und hierdurch 0,7 einer nadelförmigen Verbindung mit Naphtalin erhalten. Durch nochmaliges Auflösen von Pikrinsäure wurde Nichts mehr abgeschieden. — 1 Grm. Pikrinsäure in 5 Grm. Retinol gelöst lieferte 1,39 Grm. nadelförmiger Krystalle, die ein in der Kälte erstarrendes, aber bei 45° völlig flüssiges Oel gaben. Das rückständige Retinol lieferte mit 0,5 Grm. Pikrinsäure aber 0,78 Grm. einer nadelförmigen Verbindung, aus der ein bei 35° flüssiges, bei niedriger Temperatur erstarrendes Oel erhalten wurde.

Das aus einem Toluol abgeschiedene pikrins. Alkaloïdsalz wurde durch Destillation mit Wasser und Kali zersetzt und aus dem Destillat das sehr stark riechende ölartige Alkaloïd mit Kalihydrat abgeschieden. Auf diese Weise wurden aus 100 Grm. pikrins. Salzes (aus 9 Liter Toluol) 25 Grm. Alkaloïd erhalten, das bei 97° zu kochen begann und dessen Kochpunkt langsam höher stieg. Es wurden etwa 8 Grm. vom Siedepunkt 95° erhalten, 11 Grm. von 99° und 5 Grm. von 109°. Das Toluol enthielt also etwa 0,3 pC. dieses Alkaloïds, das nach Kochpunkt und sonstigen Eigenschaften hauptsächlich aus Cespitin (1) besteht. Es ist sehr leicht hieraus ein bei 95° siedendes Product zu erhalten, was wahrscheinlich diefs Alkaloïd in reinem Zustande ist. Auch das aus dem oben erwähnten Oele von 125° Siedepunkt erhaltene Alkaloïd erwies sich gröfstentheils als Cespitin. Aus 200 Grm. der pikrins. Verbindung wurden 18 Grm. bei 95° kochendes Alkaloïd erhalten, und 11 Grm. von 97°, 6 Grm. von 116° und 6,5 Grm. von 128° Kochpunkt.

(1) Jahresber. f. 1860, 359.

Anthracen.

Fritzsche (1) beschreibt in einer folgenden Abhandlung die beiden Kohlenwasserstoffe von so merkwürdigem Verhalten bei Insolation (2) und benennt sie jetzt Photen und Phosen. — *Photen* nennt Er den schon im Jahre 1857 beschriebenen Körper $\text{Є}_{14}H_{10}$ (3), dessen Schmelzpunkt richtiger zu 210 bis 212° angegeben wird. Die violette Fluorescenz ist noch kein Kriterium für seine Reinheit; reines Photen mufs nach vorsichtigem Schmelzen beim Erkalten vollkommen farblos werden. Allein selbst schön fluorescirendes Photen ist oft nach dem Schmelzen gelblich gefärbt, wenn es eine mechanische Beimengung von bei der Insolation gebildetem Paraphoten enthielt, welches beim Schmelzen stets gelbes Photen liefert. Solches Photen wird rein erhalten, wenn man es mit einem Gemisch von Steinkohlenöl mit starkem Alkohol übergiefst, diefs Gemenge nur bis 30° erhitzt und filtrirt. Es löst sich fast nur Photen, und wenn man das abgeschiedene Photen bald von der Flüssigkeit trennt, erhält man es rein. — Zuweilen wurden auch Krystalle von reinem Photen erhalten, die gar keine Fluorescenz zeigten. Die Fluorescenz ist bei Kerzen-, Lampen- und Gaslicht nicht sichtbar, bei Magnesiumlicht aber eben so schön wie bei Tageslicht. Eine Hauptbedingung ist Abwesenheit von Chrysogen : schwach dadurch gefärbtes Photen zeigt keine, etwas stärker gelb gefärbtes eine gelbgrünliche Fluorescenz. Das Photen zeigt die violette Fluorescenz auch in geschmolzenem Zustande. Erhitzt man geschmolzenes Photen zum Kochen, bis es eine braungelbe Färbung annimmt, so tritt beim Erstarren eine tief indigblaue Fluorescenz auf, und hat die bräunliche Masse selbst nach dem Erstarren noch deutlich einen blauen Reflex. — Auch das Chrysogen erleidet durch das Licht eine ähnliche Umwandlung, wie Photen und Phosen,

(1) N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 531. — (2) Jahresber. f. 1867, 600. — (3) Jahresber. f. 1857, 457.

Anthracen. und bildet einen dem Paraphoten hartnäckig anhaftenden Körper. Durch Auflösen von reinem Chrysogen in Steinkohlenöl und Einwirkung des Sonnenlichts wurde eine kleine Menge eines farblosen, in sternförmig vereinigten, flachen Nadeln krystallisirten Körpers erhalten, der bei 140° zu einer orangegelben, beim Erkalten festwerdenden Masse schmolz, in der kein Chrysogen nachgewiesen werden konnte. Seinem Verhalten in höherer Temperatur nach ist dieser Körper jedoch nicht als Parachrysogen, sondern als das Product eines sehr complicirten Processes zu betrachten. Die Lösung, ans der er sich abgeschieden, liefert beim Verdunsten krystallinische Producte, deren eines mit Oxybinitrophoten eine in dunkeln Prismen krystallisirende neue Verbindung gab. — *Phosen* ist ein Kohlenwasserstoff ungefähr vom Schmelzpunkt 193°; durch Einwirkung des Sonnenlichts geht er in *Paraphosen* über, aus dem durch Schmelzen wieder unverändertes Phosen erhalten wird. Das Phosen ist in den Mutterlaugen von der Darstellung des Photens enthalten, welche bei fractionirtem Abdestilliren des Steinkohlenöls Producte von verschiedenem Schmelzpunkt (190 bis 210°) liefern. Durch fortgesetztes Wiederauflösen und fractionirtes Abdestilliren, sowie durch fractionirtes Abfiltriren der ausgeschiedenen Körper vor dem völligen Erkalten der Lösungen gelingt es, Körper von 193° Schmelzpunkt zu erhalten, vorzugsweise aus Phosen bestehend. Neben Phosen aber glaubt Fritzsche, durch die Verbindungen mit Oxybinitrophoten, noch fünf verschiedene Kohlenwasserstoffe von hohem Schmelzpunkt und einen unter 100° schmelzenden Kohlenwasserstoff darin gefunden zu haben. Als sicheres Mittel, das Phosen von den begleitenden Körpern, Photen ausgenommen, zu trennen, ist die Ueberführung in Paraphosen und nachherige Umwandlung durch Schmelzen zu empfehlen. Eine Lösung der bei 193° schmelzenden Körper in Steinkohlenöl, Alkohol oder Aether wird der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, der Niederschlag von der Mutterlauge ge-

trennt und nach dem Trocknen zum Schmelzen erhitzt. — Das so gewonnene Phosen besitzt in geschmolzenem Zustande tief blaue Fluorescenz. Auch die aus Steinkohlenöl krystallisirten Blättchen fluoresciren violett, doch in geringerem Maſse als Photen. Das Phosen ist in den angeführten Lösungsmitteln viel leichter löslich, als Photen; die Verbindung mit Oxybinitrophoten ist jedoch schwerer löslich, namentlich in Steinkohlenöl, als die Photenverbindung. Die Phosenverbindung ist dunkler gefärbt, als die Photenverbindung; während letztere in durchfallendem Lichte rothviolett erscheint, zeigt die Phosenverbindung eine rothbraune Farbe. Das Phosen hat wahrscheinlich gleiche Zusammensetzung, $\text{Є}_{14}H_{10}$, wie das Photen. Mit Salpetersäure (am Besten doppelt so verdünnt, als die zur Darstellung des Oxybinitrophotens verwandte) liefert es *Oxybinitrophosen*, welches mit Kohlenwasserstoffen ebenfalls Verbindungen eingeht, die denen des Oxybinitrophotens sehr ähnlich sind.

Anthracen.

Die Verbindung von Oxybinitrophoten mit *Photen* bildet dünne durchscheinende, dunkelrothe rhombische Blättchen des monoklinometrischen Systems, an denen besonders die basische Endfläche stark ausgebildet ist. Das Axenverhältniſs ist nach den Messungen von P. Groth a : b : c = 0,9049 : 1 : 0,7477 und die Winkel der Klinodiagonale mit der Hauptaxe 81°5′. Die Krystalle sind stark doppelbrechend und lassen fast nur rothes Licht durch. Ihr Strich ist dunkelroth. Die Verbindung von *Phosen* mit Oxybinitrophoten ist obiger Verbindung isomorph. Die monoklinometrischen Krystalle ergaben das Axenverhältniſs a : b : c = 0,901 : 1 : 0,744 und den Axenwinkel 79°45′. Die Krystalle sind noch dünner als die obigen. Ihr Strich ist rothbraun.

Das Anthracen von Limpricht (1), sowie das von Gräbe und Liebermann (2) aus Alizarin dargestellte,

(1) Jahresber. f. 1866, 592. — (2) Siehe S. 393.

Anthracen. erwiesen sich als Photen mit einer Beimengung von Phosen. Ebenso war eine Probe von Anthracen, die Berthelot dargestellt hatte, reines Photen. Es ist hiernach unzweifelhaft, dafs des Photen identisch ist mit dem seither als Anthracen bezeichneten Körper, wenn dieser auch nicht immer in reinem Zustande untersucht worden war.

Der bei Darstellung des Oxybinitrophotens als Nebenproduct erhaltene Körper (S. 396) ist *Oxyphoten*, $\text{Є}_{14}H_8\text{Θ}_2$, identisch mit Anderson's (1) Oxanthracen und dem von Laurent 1835 beschriebenen Körper Paranaphtalèse. Das bei der erwähnten Darstellung erhaltene rohe Oxyphoten wird durch Umkrystallisiren aus Steinkohlenöl, worin es in der Wärme viel leichter löslich ist, als bei gewöhnlicher Temperatur, gereinigt. So dargestellt hat es eine hellbraune Farbe, kann aber durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure farblos erhalten werden. — Leichter erhält man es, wenn man heifse Lösungen von Photen einerseits und Chromsäure andererseits in Eisessig bereitet und von letzterer so lange zu ersterer hinzusetzt, als noch Reduction der Chromsäure stattfindet. Fast augenblicklich entsteht ein Niederschlag von nadelförmigem Oxyphoten, den man sammelt, mit Wasser wascht und das getrocknete Product aus Steinkohlenöl umkrystallisirt, wodurch man es in farblosen Nadeln erhält. Endlich bildet sich das Oxyphoten durch freiwillige Oxydation bei langem Stehen von Photenlösungen bei Luftzutritt, wobei es sich gewöhnlich in spiefsigen Krystallen von gelbbrauner Farbe absetzt. So indifferent Oxyphoten sich gegen Salpetersäure verhält, so läfst es sich doch durch eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure nitriren. Durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure (100 Th. englische Säure) und Zusatz von Salpetersäure (10 Th. von 1,38 specif. Gew.) scheiden sich hellgelbe mikroscopische Krystalle aus, die man nach

(1) Jahresber. f. 1861, 677.

dem Erkalten durch Filtration über Asbest trennt. Verdünnt man das saure Filtrat mit Wasser, so entsteht ein Niederschlag und man erhält nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen eine röthlich-gelbe Masse (etwa 30 pC. des angewandten Photens), gröfstentheils in Steinkohlenöl löslich; die Lösung enthält einen Körper, der gleich dem Oxybinitrophoten mit Kohlenwasserstoffen verschieden gefärbte krystallinische Verbindungen liefert. Der auf dem Asbestfilter gebliebene, aufserordentlich schwer lösliche schwefelgelbe Körper beträgt ungefähr so viel, als das angewandte Oxyphoten, giebt mit Steinkohlenöl rothgelbe Lösungen, aus denen sich geringe Mengen gut ausgebildeter Krystalle abschieden. Mit Zink und Essigsäure giebt der Körper dunkelrothe Lösungen und ist daher wohl ein Nitroproduct. Oxyphoten giebt mit Zinkstaub in der Hitze erhebliche Mengen von Photen.

Anthracen.

Ein aus dem bei circa 235° schmelzenden, öfters erwähnten (1) Körper, ganz in der bei Darstellung des Oxybinitrophotens befolgten Weise, erhaltener Körper wurde auch mit Schwefelsäure und Salpetersäure behandelt. Dieser auch in Steinkohlenöl nur sehr wenig lösliche Körper, der mit Kohlenwasserstoffen keinerlei Verbindungen einzugehen scheint, löste sich leicht mit dunkler Farbe in englischer Schwefelsäure, ohne Entwickelung schwefliger Säure; in dieser Lösung veränderte sich mit Salpetersäure sogleich die Farbe, und auf Wasserzusatz zur erkalteten Flüssigkeit entstand copiöser flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen eine amorphe dunkle Masse lieferte. Diese löste sich gröfstentheils in Steinkohlenöl und enthielt einen in Krystallen zu erhaltenden Körper, der mit vielen Kohlenwasserstoffen, selbst mit Naphtalin, gelb gefärbte, meist nadelförmige Verbindungen giebt. — Auch Wahlforss' Dioxyretisten, $C_{16}H_{14}O_2$, durch Behandlung von Reten mit Schwefelsäure und chroms. Kali in orangefarbenen Nadeln

(1) Jahresber. f. 1867, 603.

Anthracen. erhalten, wurde in 100 Th. englischer Schwefelsäure gelöst und der dunkelgelbgrünen Lösung 10 Th. Salpetersäure von 1,38 specif. Gew. zugesetzt. Die Farbe der Flüssigkeit ging unter Erwärmung in eine dunkelgelbe über; auf Wasserzusatz entstand ein bräunlicher flockiger Niederschlag, der nach dem Trocknen etwa 20 pC. mehr betrug, als das angewandte Dioxyretisten. Die Lösung dieses Körpers in Steinkohlenöl giebt mit Photen und Phosen keine krystallinischen Verbindungen; dagegen giebt der bei 235° schmelzende Körper damit dunkle, fast schwarze nadelförmige Prismen, und auch noch zwei andere Körper aus dem Steinkohlentheer geben damit krystallinische Verbindungen, die jedoch aufserordentlich leicht löslich sind.

Das Aufsteigen von Gasblasen beim Erstarren des geschmolzenen Photens, wie es früher schon H. Kopp (1) für Naphtalin beobachtet hatte, sowie ferner die beim Schmelzen sich zeigende Gasentwickelung [wie sie Strecker und Möller (Ann. Chem. Pharm. CXIII, 65) beobachteten] ist nach Beobachtungen Fritzsche's eine ganz allgemeine Erscheinung beim Erstarren geschmolzener Körper und nichts als ein Analogon der Ausscheidung von Luftblasen beim Gefrieren des Wassers.

Beim Umkrystallisiren von Paraphosen aus Steinkohlenöl und bei Bildung desselben durch Insolation phosenhaltiger Kohlenwasserstoffe in Steinkohlenöl wurden kleine rhombische Tafeln erhalten, die beim Uebergiefsen mit Aether und Alkohol bald ihre Durchsichtigkeit verloren. Beim Erhitzen verloren sie gegen 22 pC. eines Oels, das bei einer nur wenige Grad unter 0° liegenden Temperatur erstarrte, ungefähr bei 133° kochte und angenehm anisartig roch. Nimmt man nach dem Siedepunkt an, das Oel habe die Zusammensetzung des Xylols, so stimmen die Zahlen sehr nahe zu einer Verbindung von 2 Mol. Phosen und 1 Mol. Xylol, die gegen 23 pC. verlangt. Hiernach ver-

(1) Ann. Chem. Pharm. XCV, 330.

Anthracen.

dichten sich vielleicht beim Uebergang von Phosen in Paraphosen 2 Mol. zu Einem. — Diese Verbindung wird nicht mit jedem Steinkohlenöle erhalten, auch erhält man nicht aus allen Proben ein so leicht erstarrendes Oel. Bei Anwendung jedoch des mit Hülfe von Pikrinsäure aus dem Steinkohlenöle (siehe S. 401) abgeschiedenen leichten Oels wurden stets Verbindungen erhalten, die leicht erstarrendes Oel enthielten, und durch jenes selbst bei —20° nicht erstarrende Oel gelang es auch, eine Verbindung des erstarrenden Oels mit Paraphoten zu erhalten.

Acetylen.

H. Böhnke-Reich (1) giebt an, dafs beim Erhitzen von Chloroform mit Natrium in offenen Gefäfsen mit Rückflufskühler *Acetylengas* in reichlicher Menge entwickelt werde, und giebt für diese Umsetzung folgende Gleichung (2) :

$$2\,\mathrm{ЄHCl_3} + 6\,\mathrm{Na} = \mathrm{Є_2H_2} + 6\,\mathrm{NaCl}.$$

Das Auftreten von Acetylen bei der Electrolyse organischer Säuren ist schon öfters (3) beobachtet worden. Berthelot (4) kommt darauf zurück, dafs dieses Gas, gemengt mit viel Kohlenoxyd und Sauerstoffgas, am positiven Pol auftritt, sowohl bei der Electrolyse alkalischer Lösungen von Aconitsäure, Benzoësäure als auch von Bernsteinsäure. Er schiefst hieraus, dafs durch unvollständige Oxydation, nicht nur wenn sie bei hoher Temperatur stattfindet, sondern auch bei niederer Temperatur, Acetylen gebildet wird.

Phenylacetylen.

C. Glaser (5) stellte einen neuen Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe, das *Acetenylbenzol* (Phenylacetylen) dar. — Zwischen Aethylwasserstoff, Aethylen und Acetylen bestehen dieselben Beziehungen :

$$\begin{array}{c}\mathrm{ЄH_3}\\|\\\mathrm{ЄH_3}\end{array}\qquad\begin{array}{c}\mathrm{ЄH_2}\\\|\\\mathrm{ЄH_2}\end{array}\qquad\begin{array}{c}\mathrm{ЄH}\\|||\\\mathrm{ЄH,}\end{array}$$

(1) Arch. Pharm. CXXXVI, 54. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1862, 388. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1864, 389; f. 1867, 385, 387. — (4) Bull. soc. chim. [2] IX, 103 ; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 256. — (5) Compt. rend. LXVII, 906; Zeitschr. Chem. 1869, 97.

Phenylacetylen.

wie zwischen folgenden Säuren :

$$\begin{matrix} CH_2 . C_6H_5 & CH . C_6H_5 & C . C_6H_5 \\ | & \| & ||| \\ CH_2 . COOH & CH . COOH & C . COOH \end{matrix}$$

Phenylpropionsäure (Hydrozimmtsäure) — Phenylacrylsäure (Zimmtsäure) — Phenylpropiolsäure (1).

Die dritte spaltet sich auch wirklich bei 120° in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff C_8H_6, Acetenylbenzol:

$$\begin{matrix} C . C_6H_5 \\ ||| \\ C . COOH \end{matrix} = \begin{matrix} C . C_6H_5 \\ ||| \\ C . H \end{matrix} + CO_2.$$

Vortheilhafter erhält man das Acetenylbenzol aus dem Baryumsalz. Auch aus Styrol läſst sich das Acetenylbenzol darstellen. 150 Grm. Styrol wurden in Styrolbromid und dieses mit alkoholischer Kalilauge in Monobromstyrol verwandelt, welch' letzteres, mit demselben Reagens bei 110° behandelt, Acetenylbenzol fast ohne Nebenproducte lieferte :

$$\begin{matrix} CH . C_6H_5 & CHBr . C_6H_5 & CH . C_6H_5 & CC_6H_5 \\ \| & | & \| & ||| \\ CH_2 & CH_2Br & CHBr & CH. \end{matrix}$$

Das Acetenylbenzol ist eine farblose Flüssigkeit, leicht beweglich, siedet bei 139 bis 140°, und von entschieden aromatischem Geruch. Es wird von concentrirter Salpetersäure lebhaft angegriffen; Schwefelsäure zersetzt es unter Bildung einer schwarzen Masse. Mit Brom bildet es ein Additionsproduct von angreifendem Geruch. Die Dampfdichte ist 3,70 (berechnet 3,53). Mit Metallsalzlösungen bildet es characteristische Niederschläge; diese sind nicht explosiv; Salzsäure macht daraus den Kohlenwasserstoff frei. Die Silberverbindung ist ein weiſses Pulver, die Kupferverbindung schön gelb gefärbt.

M. Berthelot (2) wies mittelst der von Glaser angegebenen Reactionen die Bildung von Phenylacetylen nach : 1) wenn Styrol im Wasserstoffstrom der Rothgluth aus-

(1) Siehe bei *Säuren* in diesem Ber. — (2) Compt. rend. LXVII, 952.

Phenylacetylen.

gesetzt wird; und in geringerer Menge 2) bei der Synthese des Styrols aus Benzol und Aethylen; 3) bei der Bildung von Styrol aus Aethylbenzol auf trockenem Wege; 4) bei der Bildung von Styrol aus Zimmtöl. Dagegen liefs sich in natürlichem Styrol, und in dem durch einfache trockene Destillation erhaltenen, kein Phenylacetylen nachweisen. Reines Benzol durch rothglühende Röhren geleitet liefert kein Phenylacetylen; doch hält das so behandelte Benzol hartnäckig einen eigenthümlichen durchdringenden aromatischen Geruch fest : es hält Spuren eines Körpers zurück, der durch concentrirte Schwefelsäure nicht angegriffen wird, vielleicht Phenylen $ЄH_4$. Toluol liefert keine bestimmbare Menge Phenylacetylen, einige Spuren jedoch das Xylol, da sich hier ja auch Styrol bildet. In Steinkohlentheeröl von 144 bis 146° Siedepunkt liefs sich kein Phenylacetylen nachweisen.

Eine andere Bildungsweise des Acetenylbenzols giebt Friedel (1) an. Behandelt man nach ihm die Producte der Einwirkung des Phosphorchlorids auf Methylbenzoyl (Phenylmethylketon) : das Methylchlorbenzol $Є_6H_5 . ЄCl_2 . ЄH_3$ und das gechlorte Styrol (?) $Є_6H_5 . ЄCl . ЄH_2$, bei 120° in geschlossenen Gefäfsen mit sehr concentrirter alkoholischer Kalilauge, so erhält man auf Zusatz von Wasser eine Oelschicht, leichter als Wasser, von aromatischem Geruch, die sich durch ihre Reactionen als Acetenylbenzol erweist. Die Reihenfolge der Verwandlungen ist ausdrückbar durch :

$$\begin{cases} Є_6H_5 \\ ЄΘ \\ ЄH_3 \end{cases} \qquad \begin{cases} Є_6H_5 \\ ЄCl_2 \\ ЄH_3 \end{cases} \qquad \begin{cases} Є_6H_5 \\ ЄCl \\ ЄH_2 \end{cases} \qquad \begin{cases} Є_6H_5 \\ Є \\ ЄH. \end{cases}$$

Ebenso stellte Friedel (2) früher das Allylen dar. Ueberhaupt lassen sich die wahren Homologen des Acetylens, die die characteristischen Reactionen mit Metallsalzlösungen zeigen, allgemein aus den acetylhaltigen Ketonen darstellen.

(1) Compt. rend. LXVII, 1192; Zeitschr. Chem. 1869, 123. — (2) Jahresber. f. 1864, 491.

Phenylacetylen.

So stellte Friedel aus dem Methylbutyryl mit Phosphorsuperchlorid ein Gemenge von Chloriden und hieraus durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge bei 140° das Propylacetylen dar. Es scheidet sich auf Wasserzusatz als leichtes Oel von lauchartigem Geruch ab. Es geht unter 50° über, giebt mit Kupferchlorür einen gelben, mit Silbernitrat einen weifsen Niederschlag, aus denen durch Salzsäure unverändertes Propylacetylen abgeschieden wird. Auf Platinblech erhitzt bräunt sich der Kupferniederschlag Anfangs, zersetzt sich dann plötzlich, jedoch ohne Detonation, unter Entwickelung brauner Dämpfe.

Alkohole. Bildung von Alkoholen aus Säuren.

A. Strecker hatte vor einigen Jahren bei der Oxydation der Buttersäure durch Braunstein und Schwefelsäure ein ätherartiges Product erhalten, dessen genauere Untersuchung O. Veiel (1) übernahm. Zu einem Gemenge gleicher Volume englischer Schwefelsäure und Wasser, das mit gepulvertem Braunstein vermischt und in einer Retorte erhitzt wird, tröpfelt man allmälig reine Buttersäure, bis der Braunstein wesentlich verschwunden ist. Das Destillat theilt sich in zwei Schichten; nach der Neutralisation mit kohlens. Natron destillirt man es, und erhält eine ätherartige Schichte über Wasser, die nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 116° zu sieden beginnt; der Siedepunkt stieg allmälig bis 145°. Die Analyse ergab eine der Formel $Ɵ_{6^1/_2}H_{13}Ɵ_2$ nahezu entsprechende Zusammensetzung. Durch Zerlegung des Aethers mit Kalilauge wurde nur Buttersäure (und Alkohole) erhalten. Veiel schliefst hieraus, dafs das Oxydationsproduct der Buttersäure aus einem Gemenge von Buttersäureäthern bestehe, worunter der *Buttersäure-Propyläther* $Ɵ_7H_{14}Ɵ_2$ vorherrsche, während

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 160.

ohne Zweifel auch niedere homologe Glieder entstanden seien.

Bildung von Alkoholen aus Säuren.

Aus Valeriansäure wurde bei gleicher Behandlung ebenfalls eine Aetherart erhalten, als deren Spaltungsproduct mit Kalilauge Valeriansäure nachgewiesen wurde. Die Zusammensetzung des Aethers entsprach der Formel $\mathrm{C_6H_{12}O_2}$, wonach er *Valeriansäure-Methyläther* war. Die Ausbeute an Aether war hierbei noch geringer als bei der Buttersäure und betrug auf 1/2 Pfund Säure nur etwa 1 Drachme. Nichtflüchtige Oxydationsproducte wurden hierbei nicht erhalten.

E. Linnemann (1) reducirte das Essigsäureanhydrid zu Aethylalkohol. Zu 4 pC. Natrium enthaltendem Amalgam läfst man allmälig Essigsäureanhydrid unter Abkühlung zufliefsen; doch hat man hierbei Sorge zu tragen, dafs die Masse nicht erhärtet. Sobald bei weiterem Schütteln und Stehen keine Erhitzung mehr eintritt und der Kolbeninhalt trocken und staubig erscheint, fügt man Schnee hinzu und schüttelt. Der Schnee zergeht unter bedeutender Kälteerzeugung, und das Amalgam zerfliefst fast ohne Gasentwickelung. Man giebt nun noch Wasser, etwas frisches Amalgam hinzu, läfst stehen, entfernt etwas ölige Substanz durch Filtration, neutralisirt mit Pottasche, zieht ab und entwässert den Alkohol mit Pottasche. Es bildet sich so gewöhnlicher Aethylalkohol. Das Product siedet nach häufiger Rectification bei 77 bis 77°,5 (bei 0,742 M.); sein spec. Gewicht wurde bei 19° zu 0,8086 gefunden (verglichen mit Wasser von gleicher Temperatur).

Linnemann giebt zur Erklärung der Bildung des Alkohols aus Essigsäureanhydrid folgende Gleichungen, welche die successive Umwandlung in Acetyl, Aldehyd und Alkohol repräsentiren :

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 249; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1869, 143.

Bildung von Alkoholen aus Säuren.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta - \Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\};$$

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\} + H_2 = 2\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\};\ (C_2H_3\Theta)H + H_2 = C_2H_5 . \Theta H.$$

Linnemann giebt nicht an, was aus dem Sauerstoff wird, der dem Anhydrid entzogen wurde. Wahrscheinlicher möchte die Annahme sein, dafs sich zuerst essigs. Natron und Natriumaldehyd bildet, welches letztere durch Wasser in Aldehyd und Natronhydrat verwandelt wird :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + Na_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\Na\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\Na\end{matrix}\right\}.$$

Aethernatron.

A. Geuther und E. Scheitz (1) berichten über die durch Einwirkung von Natrium auf absoluten Alkohol entstehenden Krystalle von *Aethernatron*. — Wendet man 1 Th. Natrium auf 10 Th. Alkohol an, so befindet sich nach Beendigung der Reaction Alles in Lösung, oder ist wenigstens durch Erwärmen leicht in dieselbe zu bringen; wendet man nur 8 Th. Alkohol an, so ist schon anhaltende Erwärmung nöthig, um diefs zu erreichen, und bei noch weniger Alkohol, etwa 6 Th., gelingt es gar nicht mehr, auch wenn man noch während der Einwirkung für genügende Erwärmung Sorge trägt : das Natrium überzieht sich mit weifsen undurchsichtigen, unkrystallinischen Krusten, welche die weitere Einwirkung sehr verlangsamen. Dieselben lösen sich leicht, wenn man mehr absoluten Alkohol zufügt, und es erscheinen dann beim Erkalten, wie in den übrigen Fällen, die langen durchsichtigen Krystallnadeln. Erst bei 180° wird die Verbindung $C_2H_5Na\Theta$ von Weingeist frei erhalten; sie erscheint vollkommen unkrystallinisch und zeigt an vielen Stellen noch die Gestalt der ursprünglichen Krystalle, nur in verwittertem Zustande. — Wird in einem einseitig zugeschmolzenen Rohre 1 Th. Natrium in 8 Th. Alkohol durch Erwärmung gelöst, dann

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. IV, 16; Zeitschr. Chem. 1868, 378; Chem. Centr. 1868, 847.

Aether-natron.

völlig zugeschmolzen, nach dem Erkalten die Mutterlauge rasch von den Krystallen entfernt, diese entweder sogleich oder nach dem Abwaschen in Aether, wobei sich freilich ein grofser Theil löst, mit Fliefspapier abgetrocknet, so besitzen die Krystalle die Formel $\mathrm{G_2H_5NaO} \cdot 2\,\mathrm{G_2H_6O}$. Absoluter Alkohol löst diefs Salz noch leichter als Aether. Die Krystalle verwittern im Vacuum über Schwefelsäure und verlieren dabei den ganzen Gehalt an Weingeist (57,2 pC.).

Aetherarten.

Nach K. Lisenko (1) wirkt eine Mischung gleicher Vol. Jodäthyl und trockenen Aethers leicht auf jods. Silber ein. Steigt die Temperatur nicht über + 10°, so bleibt die Flüssigkeit farblos und der Aether zersetzt sich nicht. Man läfst die Einwirkung fortgehen, bis eine Probe des Silberniederschlags beim Glühen an Gewicht nicht mehr abnimmt (für 100 Grm. jods. Silber etwa nach 6 Tagen). Die ätherische Lösung destillirt zwischen 37 und 40° über. Setzt man Wasser zu und leitet einen Luftstrom hindurch, so verflüchtigt sich der Aether und die Flüssigkeit sinkt in dem Wasser unter. Weiter konnte der Jodsäureäther nicht isolirt werden. Die Flüssigkeit siedet unter Zersetzung bei 75° und es scheiden sich Krystalle (vielleicht $\mathrm{HJO_3}$) und Jod ab. Auch die Destillation im Vacuum ergab kein besseres Resultat. — Bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Jodsäureäther scheiden sich keine krystallinischen Producte ab, und scheint Jodsäureamid nicht zu existiren.

Leitet man, nach Th. v. Purgold (2), Chloräthyl bei 0° auf Schwefelsäureanhydrid, so wird letzteres allmälig flüssig, doch enthält die entstandene Flüssigkeit beide Körper noch unverbunden in ansehnlicher Menge. Erhitzt man das Gemenge auf 100°, so bräunt es sich unter Entwicke-

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 455; Bull. soc. chim. [2] X, 454. — (2) Compt. rend. LXVII, 451; Zeitschr. Chem. 1868, 669.

Aetherarten.

lung von schwefliger Säure; schüttet man sie tropfenweise in Wasser von 0°, so scheidet sich unten eine Oelschicht ab, die gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet wurde. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck zersetzt sich das Oel etwas über 100°, im Vacuum geht es unter Hinterlassung eines gefärbten öligen Rückstandes fast vollständig bei 70 bis 110°, gröfstentheils bei 70 bis 90° über. Der so erhaltene *Chlorschwefelsäureäther*, $G_2H_5ClSO_3$, siedet nach mehrmaliger Rectification bei 80 bis 82° und entsteht durch directe Vereinigung von Chloräthyl und Schwefelsäureanhydrid. Er ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von lebhaftem, die Augen angreifendem Geruch. Das specif. Gew. ist 1,379 bei 0°, 1,3556 bei 27° und 1,324 bei 61°. Der Ausdehnungscoëfficient ist 0,0006393 für 0 bis 27°, 0,0007155 für 27 bis 61°. Er ist in kaltem Wasser fast unlöslich und löst sich in heifsem unter geringer Zersetzung. Mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt liefert er Aether, etwas Chloräthyl, Salzsäure und Schwefelsäure. Ebenso zersetzt er sich mit Alkohol, nur bildet sich Chloräthyl durch Einwirkung der Salzsäure. Mit essigs. Natron in concentrirter wässeriger Lösung bildet er Essigäther, schwefels. Natron und Essigsäure. Er hat die Formel $G_2H_5O \cdot SO_2 \cdot Cl$. Die Lösungen freier oder kohlens. Alkalien wirken in der Kälte nur langsam ein, beim Erhitzen lebhafter: es bilden sich Spuren eines organischen Salzes neben Chlormetall und schwefels. Salz. Energischer wirken die alkoholischen Lösungen. Wässeriges Ammoniak wirkt lebhaft und liefert eine krystallinische organische Verbindung, vielleicht ein Isomeres des Taurins. — Läfst man ein Gemenge von flüssigem Chloräthyl und viel überschüssigem Schwefelsäureanhydrid in einer zugeschmolzenen Röhre die gewöhnliche Temperatur annehmen und schüttelt hierauf, so erhitzt es sich stark und man erhält eine einzige gelbliche Flüssigkeit, die sich in Wasser vollständig auflöst. Diese Lösung wurde mit kohlens. Baryt gesättigt, filtrirt, der Baryt mit Kaliumcarbonat ausge-

fällt und die Lösung verdunstet. Der Rückstand wurde mit siedendem Alkohol ausgezogen : es blieb Chlorkalium zurück und aus der Lösung krystallisirte beim Erkalten ein Kalisalz in hübschen weifsen Nadeln, dessen Kaligehalt der Formel $C_2H_3(OH)\begin{cases}SO_3K\\SO_3K\end{cases}$ entsprach. Die Bildung erklärt sich durch die Gleichung :

Aetherarten.

$$C_2H_5Cl + 2\,SO_3 = C_2H_3(OH)\begin{cases}SO_2Cl\\SO_2OH\end{cases}.$$

Ein wahrscheinlich identisches Kalisalz konnte auch in geringer Menge aus den Waschwassern des Chlorschwefelsäureäthers erhalten werden.

Aethyläther.

J. Regnauld und Adrian (1) theilen Versuche mit über die Löslichkeit des Aethers in Zuckerlösung, speciell über Zusammensetzung und Bereitung des Aethersyrups.

Erhitzt man, nach E. Erlenmeyer und Tscheppe (2), Aether mit Wasser, dem eine kleine Spur Schwefelsäure zugefügt ist, längere Zeit zwischen 150 und 180°, so bildet sich Alkohol nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + HOH = \frac{C_2H_5OH}{C_2H_5OH}.$$

Brom und Aetherarten.

A. Ladenburg und H. Wichelhaus (3) studirten die Einwirkung des Broms auf Aetherarten. Nur die eine der beiden Gruppen äthoxylhaltiger Körper wird durch Brom zersetzt, diejenige nämlich, welche dem eigentlichen Aether am nächsten steht, während auf Verbindungen, die das Alkoholradical mit einer Carboxylgruppe verbunden enthalten, die Reaction nicht anwendbar ist. — Essigäther, Oxal- und Benzoëäther liefern z. B. kein Bromäthyl. —

(1) J. pharm. [5] VII, 5. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 343. — (3) Bull. soc. chim. [2] IX, 356; Chem. Centr. 1868, 719 und 1009; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 33; Ann. Chem. Pharm. CLII, 163; Zeitschr. Chem. 1868, 413.

Brom und Aetherarten.

Der Kay'sche (dreibasische oder Ortho-) Ameisensäureäther (1) wurde zu diesen Versuchen nach einer modificirten Methode dargestellt. Man liefs ein Gemisch von absolutem Alkohol und Chloroform zu der berechneten Menge Natrium tropfen, die sich unter einer Aetherschicht befand. Es findet Anfangs sehr lebhafte Reaction statt. Nach Beendigung wird zuerst im Wasserbad und dann im Oelbad abdestillirt; das über 110° Uebergehende wird gewaschen, getrocknet und rectificirt. So wurden aus 170 Grm. Natrium (ca 300 Grm. Chloroform und 350 Grm. absolutem Alkohol) 50 Grm. Orthoameisenäther von dem Siedepunkt 146 bis 148° erhalten. Jede Feuchtigkeit ist hierbei zu vermeiden. Brom wirkt hierauf schon in der Kälte ein, und bei Destillation erhält man folgende Producte:

$$\underset{\text{Orthoameisenäther}}{2\,CH(OC_2H_5)_3} + Br_2$$
$$= 2\,BrC_2H_5 + \underset{\text{Kohlens. Aether}}{CO(OC_2H_5)_2} + \underset{\text{Ameisenäther.}}{CHO(OC_2H_5)} + C_2H_6O$$

Da hierbei kein Bromwasserstoff auftritt, so mufs derselbe zersetzend auf noch vorhandenen Kay'schen Aether gewirkt haben, unter Bildung von Bromäthyl und einer zwischen dem Aethyläther des Methylglycerins (Orthoameisenäther) und diesem Glycerin selbst stehenden Verbindung $CH\begin{cases}OH\\(OC_2H_5)_2\end{cases}$, die sich jedoch bei der Destillation in Alkohol und gewöhnlichen (Meta-) Ameisenäther spaltet:

$$CH\begin{cases}OH\\(OC_2H_5)_2\end{cases} = C_2H_5.OH + CH\begin{cases}O\\OC_2H_5\end{cases}.$$

Hierfür spricht auch der Umstand, dafs Brom auf den zwischen 50 und 100° siedenden Theil unter Bromwasserstoffentwickelung einwirkt und dafs diese Fraction Ameisensäureäther enthält. — Auch der Orthokohlensäureäther (2) wird in der Kälte von Brom angegriffen, allein die Reac-

(1) Jahresber. f. 1854, 550. — (2) Jahresber. f. 1864, 476.

Brom und Aetherarten.

tion wird nur durch Erwärmen zu Ende geführt. Es bildete sich Metakohlensäureäther, Bromäthyl und in geringer Menge Bromal, welch' letztere hierbei erst durch die Einwirkung von Brom auf den entstandenen Aether sich bilden :

$$\underset{\text{Orthokohlensäureäther}}{C(OC_2H_5)_4} + Br_x = \underset{\text{Metakohlensäureäther}}{CO(OC_2H_5)_2} + [(C_2H_5)_2O + Br_x].$$

Analog liefert der Metakohlensäureäther (Siedepunkt 126°) beim Erwärmen mit Brom Bromäthyl und Bromal unter Entweichen von Kohlensäure :

$$CO(OC_2H_5)_2 + Br_x = CO_2 + [(C_2H_5)_2O + Br_x].$$

Aethylglycolsäure mit Brom erwärmt lieferte Bromäthyl, wahrscheinlich neben Glyoxalsäure und Glycolsäure. — Aethylmilchsäureäther wird erst gegen 100° von Brom angegriffen und lieferte unter Bromwasserstoffentwickelung Bromäthyl und eine zwischen 120 und 250° übergehende Flüssigkeit. Diese gab beim Kochen mit Barythydrat ein amorphes Barytsalz, welches, in der von Finckh (1) für die Brenztraubensäure angegebenen Weise weiter behandelt, eine flüssige Säure (nicht Uvitinsäure) gab. Doch entstand wohl Brenztraubensäureäther nach folgender Gleichung :

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH.OC_2H_5 \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix}\right. + Br_2 = C_2H_5Br + BrH + \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CO \\ CO.OC_2H_5 \end{matrix}\right. .$$

Phosphoräthylverbindungen.

H. Wichelhaus (2) hat zur Entscheidung der Frage, ob der Phosphor stets als dreiwerthiges oder auch als fünfwerthiges Element zu betrachten sei, Untersuchungen ausgeführt, deren Einzelheiten wir hier mittheilen, nach-

(1) Jahresber. f. 1862, 301. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 77; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 257; Chem. Centr. 1868, 1012; im Ausz. Zeitschr. Chem. 1868, 444.

Phosphoroxäthylverbindungen.

dem wir das Endresultat derselben schon S. 148 angeführt haben.

Die Versuche, die Wichelhaus zur Entscheidung dieser Frage ausführte, sind folgende. Um die Aethoxylderivate der Chlorverbindungen des Phosphors in gröfseren Mengen zu erhalten, läfst man je nach den anzuwendenden Mengenverhältnissen Alkohol, der absolut wasserfrei sein mufs, zu PCl_3, bezw. $P\Theta Cl_3$, oder die letzteren Körper zu Alkohol tropfenweise zufliefsen, während mit Eis stark abgekühlt und so das Entweichen von Salzsäure während der Reaction beinahe vollständig vermieden wird. Aus dem so erhaltenen Gemische wird dann die Salzsäure durch einen anhaltenden Strom trockener Kohlensäure verdrängt, und während die letztere noch durchstreicht, auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, wenn in der Kälte kein Entweichen mehr stattfindet. Die rückständigen Producte werden, so weit diefs möglich ist, im Wasserstoffstrom destillirt und durch Rectification gereinigt. Bei genauer Beobachtung dieser Vorsichtsmafsregeln erhält man die chlorfreien Producte in nahezu theoretischen Mengen, und die noch chlorhaltigen, sofern sie sich ohne vollständige Zersetzung destilliren lassen, ziemlich leicht und annähernd rein. Die entstehenden Körper sind folgende :

1) Aethylphosphorigsäurechlorid : $PCl_3 + \Theta_2H_6\Theta = HCl + PCl_2 . (\Theta . \Theta_2H_5)$

2) Diäthylphosphorigsäurechlorid : $PCl_3 + 2\,\Theta_2H_6\Theta = 2\,HCl + PCl . (\Theta . \Theta_2H_5)_2$

3) Phosphorigsäureäthyläther : $PCl_3 + 3\,\Theta_2H_6\Theta = 3\,HCl + P . (\Theta\Theta_2H_5)_3$

4) Aethylphosphorsäurechlorid : $P\Theta Cl_3 + \Theta_2H_6\Theta = HCl + P\Theta Cl_2 . (\Theta . \Theta_2H_5)$

5) Diäthylphosphorsäurechlorid : $P\Theta Cl_3 + 2\,\Theta_2H_6\Theta = 2\,HCl + P\Theta Cl . (\Theta . \Theta_2H_5)_2$

6) Phosphorsäureäthyläther : $P\Theta Cl_3 + 3\,\Theta_2H_6\Theta = 3\,HCl + P\Theta . (\Theta . \Theta_2H_5)_3$.

1 und 3 : Aethylphosphorigsäurechlorid und Phosphorigsäureäthyläther sind von Menschutkin (1) und von Railton (2) beschrieben. 2 und 5: Die durch Einwirkung

(1) Jahresber. f. 1866, 486. — (2) Jahresber. f. 1853, 562.

von 2 Mol. Alkohol entstehenden Körper lassen sich nicht unzersetzt destilliren. Die Existenz des ersteren wurde durch ein Umwandlungsproduct und dessen Ueberführung in Aethylphosphorsäure festgestellt (siehe unten). Ebenso geht die Existenz des zweiten aus der Bildung diäthylphosphors. Salze hervor :

Phosphoroxäthylverbindungen.

$$P\Theta_3Cl(\Theta_2H_5)_2 + H_2\Theta = HCl + P\Theta_4(\Theta_2H_5)_2 . H.$$

4 : Aethylphosphorsäurechlorid ist ein dünnflüssiges, in Aether unlösliches, aber damit leicht zersetzliches Oel, das im Wasserstoffstrom destillirt werden kann und ziemlich constant bei 167° siedet, unter geringer Zersetzung. Es zerfliefst an der Luft zu syrupartiger Aethylphosphorsäure, $P\Theta_4\Theta_2H_5 . H_2$. Hier, wie bei Zersetzung mit Wasser, bildet sich in geringer Menge Oxalsäure. 6 : Phosphorsäureäthyläther, der schon von Schiff (1) in dieser Weise erhalten wurde, siedet im Wasserstoffstrom constant bei 203°. — Dafs diese Körper Aethoxylgruppen enthalten, geht daraus hervor, dafs sie äthylirte Säuren des Phosphors sind oder solche bei der Zersetzung mit Wasser liefern. Wenn auch äthylphosphorige Säure nicht bekannt ist und auch nicht aus Aethylphosphorigsäurechlorid erhalten wird, so zeigt doch die Gesetzmäfsigkeit der Siedepunktsdifferenzen (39° für $\Theta\Theta_2H_5$), dafs das Aethylphosphorigsäurechlorid ein Aethoxylderivat ist. — Wendet man an der Stelle des Alkohols Mercaptan an, so verlaufen diese Reactionen in ähnlicher Weise und bilden sich ohne Zweifel analoge schwefelhaltige Producte. Doch zersetzen sich diese letzteren nicht nur bei noch so vorsichtiger Destillation unter Ausscheidung von Phosphor und Schwefel, sondern sie zeigen diese Zersetzbarkeit auch in ihren Umwandlungsproducten.

Aus dem Aethylphosphorigsäurechlorid wird die Aethylgruppe durch Chlor oder Brom mit Leichtigkeit eliminirt,

(1) Jahresber. f. 1857, 101.

Phosphoroxäthylverbindungen.

es bilden sich Phosphoroxychlorbromid oder Phosphoroxychlorid :

$$P\left\{\begin{matrix}\Theta Ȼ_2H_5\\ Cl\\ Cl\end{matrix}\right. + Cl_2 = Cl\,.\,Ȼ_2H_5 + P\left\{\begin{matrix}\Theta Cl\\ Cl\\ Cl\end{matrix}\right. .$$

Leitet man Chlor in das Product der Einwirkung von $2\,Ȼ_2H_6\Theta$ auf PCl_3, Diäthylphosphorigsäurechlorid, so entweicht Chloräthyl und die resultirende Flüssigkeit ist das Chlorid der Aethylphosphorsäure, identisch mit dem Product der Einwirkung von $1\,Ȼ_2H_6\Theta$ auf $P\Theta Cl_3$:

$$P\left\{\begin{matrix}\Theta Ȼ_2H_5\\ \Theta Ȼ_2H_5\\ Cl\end{matrix}\right. + Cl_2 = Cl\,.\,Ȼ_2H_5 + P\left\{\begin{matrix}\Theta Cl\\ \Theta Ȼ_2H_5.\\ Cl\end{matrix}\right.$$

Die Constitution der Aethylphosphorsäure ist also gegeben durch die Formel $P\left\{\begin{matrix}\Theta\Theta H\\ \Theta Ȼ_2H_5\\ \Theta H\end{matrix}\right.$ und die Bildung des Chlorids aus Phosphoroxychlorid durch die Gleichung :

$$P\left\{\begin{matrix}\Theta Cl\\ Cl\\ Cl\end{matrix}\right. + Ȼ_2H_6\Theta = HCl + P\left\{\begin{matrix}\Theta Cl\\ \Theta Ȼ_2H_5.\\ Cl\end{matrix}\right.$$

Der Phosphorigsäureäthyläther wird durch Chlor und Brom in ähnlicher Weise verändert. 25 Grm. $P(\Theta Ȼ_2H_5)_3$ (Siedepunkt 192°) nahmen 24 Grm. Brom unter Entfärbung auf und gaben bei der Destillation 15 Grm. Bromäthyl, entsprechend der Gleichung :

$$P(\Theta Ȼ_2H_5)_3 + Br_2 = Br\,.\,Ȼ_2H_5 + P(\Theta Ȼ_2H_5)_2\,.\,\Theta Br.$$

Das auf dem Wasserbad rückständige Product läfst sich nicht ohne Zersetzung destilliren, eben so wenig das durch Einwirkung von Chlor erhaltene. Beide rauchen an der Luft und geben mit Wasser und kohlens. Silber diäthylphosphors. Salze. Es bildet sich also bei Einwirkung von Chlor das Product der Einwirkung von $2\,Ȼ_2H_6\Theta$ auf $P\Theta Cl_3$, Diäthylphosphorsäurechlorid, und man hat analog Obigem folgende Gleichungen :

$$P\left\{\begin{matrix}\Theta Ȼ_2H_5\\ \Theta Ȼ_2H_5\\ \Theta Ȼ_2H_5\end{matrix}\right. + Cl_2 = Cl\,.\,Ȼ_2H_5 + P\left\{\begin{matrix}\Theta Cl\\ \Theta Ȼ_2H_5\,;\\ \Theta Ȼ_2H_5\end{matrix}\right.$$

Phosphoroxäthylverbindungen.

und

$$P\begin{cases}\Theta Cl\\ Cl\\ Cl\end{cases} + 2\,C_2H_6\Theta = 2\,HCl + P\begin{cases}\Theta Cl\\ \Theta C_2H_5\\ \Theta C_2H_5\end{cases}.$$

Auf die vom Phosphoroxychlorid abgeleiteten Körper 4 und 5 ist Chlor ohne Einwirkung und Brom hat Zersetzung zur Folge : es läfst sich zwar durch Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenen Röhren noch Aethyl als Bromäthyl abspalten, aber es bilden sich hierbei schon in den Röhren klebrige Massen und die an der Luft stark rauchenden Producte geben mit Wasser Phosphorsäure, als Beweis einer eingreifenderen Umwandlung. Dasselbe Verhalten zeigt der Phosphorsäureäthyläther. Auch diese Zersetzungen erklären sich naturgemäfs, wenn man die Formel $PCl_2(\Theta Cl)$ für das Phosphoroxychlorid annimmt und die Einwirkung von Chlor und Brom als Verwandlungen je einer Aethoxylgruppe dieser Körper in Chloroxyl (ΘCl) oder Bromoxyl (ΘBr) auffafst. Die Annahme von Chloroxyl im Phosphoroxychlorid erklärt auch die oxydirende Wirkung, die sich beim Zerfliefsen des äthylhaltigen Derivats durch Bildung von Oxalsäure zu erkennen giebt. Dazu kommt noch die Beziehung des Phosphoroxychlorids zur Phosphorsäure. Die Oxydation der phosphorigen Säure ist nach der Art der Einwirkung des Broms auf Phosphorigsäureäthyläther aufzufassen, als Vertretung von Wasserstoff durch Hydroxyl :

$$2\,P\begin{cases}\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\end{cases} + 2\,\Theta = 2\,P\begin{cases}\Theta\,.\,\Theta H\\ \Theta H\\ \Theta H\end{cases}$$

(phosphorige Säure) (Phosphorsäure).

Das *Triäthylphosphinoxyd* stellte Er durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Aethylphosphorigsäurechlorid dar. Die Mischung dieser beiden Körper wurde, um jede Oxydation während des Versuchs zu vermeiden, in einem mit Leuchtgas gefüllten Apparat vorgenommen. Anfangs ruft jeder Tropfen des Chlorids lebhaftes Zischen im Zinkäthyl hervor und mufs die Masse gekühlt werden, gegen Ende un-

Phosphoroxäthylverbindungen.

terstützt man die Einwirkung durch gelindes Erwärmen. Das Product aus je 1 Mol. ist eine klare dicke Flüssigkeit: es löst sich in Wasser ohne Reaction und ohne Ausscheidung auf, enthält also weder Triäthylphosphin, noch Zinkoxyd. Dagegen liefs sich leicht Chlorzink nachweisen und schied sich auf Zusatz von festem Kali Triäthylphosphinoxyd als dickes Oel auf der Oberfläche aus, indem zugleich der widrige Geruch nach Phosphorbasen auftrat. Man hat also die Gleichung:

$$P\begin{cases}\Theta C_2H_5\\Cl\\Cl\end{cases} + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + P\begin{cases}\Theta C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}.$$

Das Triäthylphosphinoxyd ist also Diäthyläthoxylphosphin, ein Mittelglied zwischen Triäthylphosphin und Phosphorigsäureäthyläther; seine Constitution ist der des Phosphoroxychlorids analog: beide Körper bilden sich auch bei directer Einwirkung von Sauerstoff auf PCl_3 und $P(C_2H_5)_3$ durch Einschiebung des Sauerstoffs zwischen zwei vorher direct verbundene Atome oder Gruppen, wie auch die dem Triäthylphosphinoxyd entsprechende Schwefelverbindung durch directe Einwirkung von Schwefel auf $P(C_2H_5)_3$ entsteht.

Betrachtet man die verschiedenen Einwirkungen des Fünffach-Chlorphosphors, so sind zu unterscheiden:

1. Substitution von H durch Cl unter Entwickelung von Salzsäure und Hinterlassung von Phosphorchlorür:

$$\underset{\text{benzolschweflige Säure}}{C_6H_5 . S\Theta_2H} + PCl_5 = \underset{\text{Sulfobenzolchlorid.}}{C_6H_5 . S\Theta_2Cl} + HCl + PCl_3$$

Das Phosphorchlorid wirkt hier als Träger von Chlor, der dessen Wirkung verstärkt, wie ja diese Reaction auch unter günstigen Umständen durch freies Chlor bewirkt wird:

$$\underset{\text{Sulfobenzid}}{C_6H_5 . S\Theta_2 . C_6H_5} + Cl_2 = ClC_6H_5 + \underset{\text{Sulfobenzolchlorid.}}{C_6H_5 . S\Theta_2Cl}$$

2. Einführung von Chlor an die Stelle von Sauerstoff in Verbindungen, wie Aceton oder Chinon, unter Bildung von Phosphoroxychlorid:

$$\Theta\Theta(CH_3)_2 + PCl_5 = P\Theta Cl_3 + \Theta Cl_2(\Theta H_3)_2$$

Aceton — Methylchloracetol.

Phosphoroxäthylverbindungen.

Diese Reaction besteht offenbar in einer Verdrängung des Sauerstoffs durch Chlor und schliefst die Oxydation des rückständigen Phosphorchlorürs zu Phosphoroxychlorid in sich.

3. Ersetzung von Hydroxyl in Säuren oder Alkoholen durch Chlor, wobei Phosphoroxychlorid und Salzsäure entstehen :

$$\Theta_2H_3\Theta . \Theta H + PCl_5 = \Theta_2H_3\Theta . Cl + P\Theta Cl_3 + HCl.$$

Essigsäure — Acetylchlorid

Um über den Verlauf dieser Reaction in's Klare zu kommen, liefs Wichelhaus Chlorphosphor-Brom $PCl_3 . Br_2$ auf Benzoësäure einwirken. Läfst man Brom zu einem Gemenge von je 1 Mol. $\Theta_7H_6\Theta_2$ und PCl_3 tropfenweise zufliefsen, so beginnt sogleich heftige Reaction : es entweicht Bromwasserstoff und tritt allmälig Verflüssigung ein. Man erhält bei der Destillation Benzoylchlorid und Phosphoroxychlorbromid. Der Verlauf der Reaction ist also folgender :

$$\Theta_7H_5\Theta . \Theta H + PCl_3 . Br_2 = BrH + PCl_3 + \Theta_7H_5\Theta . \Theta Br$$

$$\Theta_7H_5\Theta . \Theta Br + PCl_3 = \Theta_7H_5\Theta . Cl + PCl_2 . \Theta Br.$$

Die Einwirkung des Fünffach-Chlorphosphors ist dieser jedenfalls ganz analog (vgl. S. 148).

Zinkäthyl.

Wichelhaus (1) empfiehlt zur Darstellung des Zinkäthyls, Zinkfeile mit Aethyljodid auf dem Wasserbade in einer mit aufsteigendem Kühler versehenen Retorte zu erhitzen und zur Erhöhung des Drucks im Apparat etwas Quecksilber vorzulegen. Nach 2 bis 3 Stunden sei die Reaction beendigt und man erhalte 80 bis 90 pC. der theoretischen Ausbeute. Statt des Jodids läfst sich auch Aethylbromid anwenden.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 140; Zeitschr. Chem. 1868, 573; Chem. Centr. 1868, 752.

Zinkäthyl.

H. Gal (1) giebt an, dafs bei der Einwirkung von gasförmigem Chlorcyan auf Zinkäthyl, das bei 98° siedet, Cyanäthyl (Propionitril) entsteht und nicht das bei 82° siedende *Aethylcarbylamin*, welches aus Cyansilber und Jodäthyl erhalten wird.

E. T. Chapman und M. H. Smith (2) beschreiben im Anschlufs an Ihre früheren Angaben (3) das Verhalten von Zinkäthyl zu salpetrigs. und salpeters. Amyläther. — Unverdünntes Zinkäthyl wirkt unter Feuererscheinung sehr heftig auf salpetrigs. Amyl ein. Giefst man eine sehr verdünnte ätherische Lösung von Zinkäthyl in überschüssiges salpetrigs. Amyl, so bildet sich ein Gas, anscheinend Stickoxyd, und eine feste honigartige Masse, die mit Wasser behandelt Amylalkohol, Aethylalkohol, Aethylwasserstoff und wahrscheinlich auch Aethylamyläther liefert. Chapman und Smith drücken den Vorgang durch folgende Gleichung aus :

$$2\left.\begin{matrix}N\Theta \\ \Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta + Zn\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5 \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right. = \underbrace{Zn\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5 \\ \Theta \,.\, \Theta_5H_{11}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5 \\ \Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{honigartige Masse.}} + 2\,N\Theta$$

$Zn\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5 \\ O\Theta_5H_{11}\end{matrix}\right.$ zerfällt mit Wasser in $Zn\left\{\begin{matrix}\Theta H \\ \Theta H\end{matrix}\right. + \Theta_2H_6 + \Theta_5H_{12}\Theta$.
Der Aethylalkohol entsteht wohl durch Einwirkung des Wassers auf den Aethylamyläther. — Wird überschüssiges, mit dem 4- bis 6fachen Volum trockenen Aethers verdünntes Zinkäthyl tropfenweise mit salpetrigs. Amyl versetzt, so verläuft die Reaction in derselben Weise, nur tritt das Stickoxyd nicht in freiem Zustande auf, sondern verbindet sich mit überschüssigem Zinkäthyl zu dem Frankland'schen dinitroäthyls. Zinkoxyd-Zinkäthyl (4) :

(1) Compt. rend. LXVI, 48; Bull. soc. chim. [2] IX, 305; J. pharm. [4] VIII, 119; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 126; Chem. Centr. 1868, 623; Zeitschr. Chem. 1868, 252. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 174; Chem. Centr. 1868, 439; Zeitschr. Chem. 1868, 536. — (3) Jahresber. f. 1866, 529; f. 1867, 547. — (4) Jahresber. f. 1856, 554.

$$2\,NΘ + Zn(Θ_2H_5)_2 = N_2Θ_2H_5Θ_2ZnΘ_2H_5.$$

Zinkäthyl.

Letztere Verbindung lieferte mit Barytwasser das zerfliefsliche Barytsalz und diefs mit Kupfervitriol das characteristische Kupfersalz der Dinitroäthylsäure. — Wird das Zinkäthyl vor der Einwirkung nur mit wenig Aether vermischt, so bildet sich Triäthylamin :

$$2\left.\begin{matrix}NΘ\\Θ_5H_{11}\end{matrix}\right\}Θ + 3\,Zn\left\{\begin{matrix}Θ_2H_5\\Θ_2H_5\end{matrix}\right. = 2\,ZnΘ + (Θ_5H_{11}Θ)_2Zn + 2\,N(Θ_2H_5)_3.$$

Der für Triäthylamin erklärte Körper besafs basische Eigenschaften und lieferte bei der Oxydation nur Essigsäure, indem es die für Triäthylamin sich berechnende Sauerstoffmenge verbrauchte. — Wird Zinkäthyl mit salpeters. Amyl in einer Kohlensäureatmosphäre gemischt, so tritt keine Reaction ein. Bringt man diefs Gemenge jedoch nur einen Augenblick mit Luft in Berührung, so explodirt es unter lebhafter Feuererscheinung. Wird es nur bis 40° erhitzt, so explodirt es momentan und zwar heftiger, als irgend ein anderes Gemisch. Mischung mit Aether ermöglicht die Vornahme der Reaction, die dann erst ungefähr bei 100° eintritt und Producte tiefer gehender Zersetzung liefert.

Silicopropionsäureäther.

Nach C. Friedel urd A. Ladenburg (1) erhält man den Monochlorkieselsäureäther $SiCl(Θ_2H_5Θ)_3$ von Friedel und Crafts (2) leicht, wenn man 3 Mol. absoluten Alkohol zu 1 Mol. Siliciumchlorid tropfen läfst, das Product fractionirt und den gegen 156° übergehenden Antheil getrennt auffängt. Der Monochlorkieselsäureäther wirkt auf Zinkäthyl selbst beim Sieden nicht ein. Fügt man jedoch dem Gemenge (1 Mol. Zinkäthyl und 2 Mol. Monochlorkieselsäureäther) einige Stücke Natrium zu, so beginnt bei gelindem Erwärmen die Reaction, die sehr heftig wird, wenn man sie nicht mäfsigt. Es entwickelt sich reichlich

(1) Compt. rend. LXVI, 816; Zeitschr. Chem. 1868, 387; Chem. Centr. 1868, 567. — (2) Jahresber. f. 1863, 479; f. 1866, 488.

Siliccopropionsäureäther.

Gas, zuerst hauptsächlich Aethylchlorid, dann Aethyl und Aethylwasserstoff; das Natrium bedeckt sich mit Zinkstaub und verschwindet zuletzt, das flüssige Gemenge enthält dann Zink und Chlornatrium. Nach Beendigung der Gasentwickelung unterbricht man und destillirt. Durch mehrfache Fractionirung erhält man als Hauptproduct einen zwischen 159 und 162° übergehenden Körper $SiC_2H_5.(C_2H_5O)_3$, dem das specif. Gew. 0,9207 bei 0° zukommt und dessen Dampfdichtebestimmung 6,92 (ber. 6,65) ergab. Dieser Körper ist Monochlorkieselsäureäther, in dem Chlor durch Aethyl ersetzt ist, und erhält, analog dem dreibasischen Siliciumameisensäureäther (1), $SiH(C_2H_5O)_3$, den Namen *dreibasischer Silicopropionsäureäther* (2) $SiC_2H_5(C_2H_5O)_3$. Man kann ihn auch als das Triäthylhydrin eines Glycerins betrachten, in dessen dreiatomigem Radical Allyl ($\overset{'''}{C_3H_5}$) ein At. Kohlenstoff durch Silicium ersetzt ist (Silicoallyl, $\overset{'''}{SiC_2H_5}$). Der Körper ist eine ätherische Flüssigkeit von angenehmem, an Kieselsäureäther erinnerndem Geruch. Er ist unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und Aether. Durch Feuchtigkeit geht er allmälig in Alkohol und höher siedende Producte über, die sicherlich Polysilicate sind, analog den aus Kieselsäureäther gebildeten. Ammoniak und selbst alkoholische Kalilauge zersetzen ihn nicht vollständig. Er ist, wie das Siliciumäthyl, sehr beständig und wird durch Salpetersäure erst über 200° oxydirt. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn augenblicklich. Mit sehr concentrirter Kalilauge zersetzt er sich in der Wärme rasch unter Bildung zweier Schichten, welche durch Wasser unter Abscheidung von Oeltröpfchen beide gelöst werden. Neutralisirt man diese Lösung mit Salzsäure oder setzt man besser zur neutralen Flüssigkeit Salmiak, so scheidet

(1) Jahresber. f. 1867, 201. — (2) Die Bezeichnung Silicipropionsäureäther glauben die Verfasser für den entsprechenden Körper vorbehalten zu müssen, der das Radical Si_3H_5 enthalten würde.

sich ein weifser flockiger kieselsäureähnlicher Niederschlag ab. Dieser Niederschlag stellt, über Schwefelsäure getrocknet, ein weifses Pulver dar, das, auf Platinblech erhitzt, verbrennt und schwarz wird. Er ist löslich in Kalilauge und durch Salzsäure von Neuem fällbar. Die schwach alkalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen weifsen oder gelblichen Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist und aufser Silberoxyd eine Silico-Kohlenstoffsäure enthielt. Die Säure enthält Kohlenstoff, Wasserstoff und Silicium (gemengt mit etwas Kieselsäure) nach der Formel $SiC_2H_5O_2H$. Die Kalilauge zersetzt also den neuen Aether nach der Gleichung :

Silicopropionsäure-äther.

$$SiC_2H_5(C_2H_5O)_3 + 2\,H_2O = SiC_2H_5 . O_2H + 3\,C_2H_6O,$$

analog der Zersetzung des dreibasischen Ameisensäureäthers von Kay (1) :

$$CH(C_2H_5O)_3 + 2\,H_2O = CH . O_2H + 3\,C_2H_6O.$$

Läfst man auf Monochlorkieselsäureäther bei Gegenwart von Natrium 1 Mol. Zinkäthyl (statt $^1/_2$ Mol.) einwirken, so geht die Reaction gerade so vor sich, nur erhält man einen Körper, der bei niederer Temperatur siedet und viel mehr Kohlenstoff enthält. Dieser zwischen 155 und 156° siedende Körper hat die Formel $Si(C_2H_5)_2(C_2H_5O)_2$ und scheint durch Reduction des dreibasischen Silicopropionsäureäthers im Entstehungsmoment gebildet zu werden. Dieselbe Verbindung mufs auch durch Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Dichlorkieselsäureäther entstehen.

Gährungsproducte des Weingeistes.

A. Béchamp hat früher (2) angegeben, dafs die Kreide (von Sens) für sich allein bei Abschlufs der Luft im Stande ist, Zucker oder Stärkekleister in Gährung zu versetzen, wobei Alkohol (in geringer Menge), ferner Buttersäure, Essigsäure und Milchsäure entstehen. Er nimmt

(1) Jahresber. f. 1854, 550. — (2) Jahresber. f. 1866, 668.

Gährungsproducte des Weingeistes.

in der Kreide das Vorhandensein von einem als Microzyma cretae bezeichneten Ferment an, das selbst bei der stärksten Vergröfserung im Mikroscop nur als kleiner beweglicher Punkt erscheint. Er hat später beobachtet, dafs dieses Ferment im Stande ist, den Weingeist in Capronsäure zu verwandeln. In einer neuen Abhandlung (1) beschreibt Er jetzt zwei Versuche genauer. 42,5 Grm. absoluter Weingeist, 150 Grm. Kreide und 40 Grm. Syntonin (4 Grm. trockene Substanz) mit 3000 CC. Wasser versetzt gaben bei abgehaltener Luft nach $5^1/_2$ monatlichem Stehen bei 20 bis 30° 17,9 Grm. unveränderten Weingeist und 18 Grm. einer ölartigen, bei 198 bis 202° destillirenden Säure. In einem zweiten Versuch gaben 334 Grm. absoluter Weingeist mit 600 Grm. Kreide, 85 Grm. feinzertheiltem Hammelfleisch (das mit schwach angesäuertem Wasser gewaschen und 72 Stunden der Luft ausgesetzt wurde) und 15 Liter Wasser, vom 20. April bis 21. August 228 Grm. unveränderten Weingeist und 75 Grm. Capronsäure (zwischen 180 und 220° siedend). Es entwickelte sich hierbei fortwährend Gas, das Anfangs nur wenig, allmälig mehr Kohlensäure enthielt und hauptsächlich aus Sumpfgas bestand.

Die Umwandlung des Weingeistes in Capronsäure drückt Béchamp durch folgende Gleichung aus :

$$7\,C_2H_6O = 2\,C_6H_{12}O_2 + 2\,CH_4 + 4\,H + 3\,H_2O$$

bemerkt jedoch, dafs nicht die ihr entsprechende Menge von Wasserstoffgas aufgetreten sei. In geringer Menge entstehen aufserdem noch neutrale flüchtige Körper, Fettsäuren von niederem und höherem Kohlenstoffgehalt und Ammoniak.

Nach beendigter Gährung wurde durch das Mikroscop kein anderes Ferment gefunden, als Microzyma cretae.

(1) Ann. chim. phys. [4] XIII, 103.

Gährungsproducte des Weingeistes.

In einer folgenden Mittheilung (1) entwickelt B é c h a m p näher die Gleichungen, welche Seiner Ansicht nach die Bildung der verschiedenen Fettsäuren erklären; wir heben folgende heraus :

$$2\,C_2H_6O = 2\,CH_4 + C_2H_4O_2 \quad \text{(Essigsäure)}$$
$$2\,C_2H_6O = CH_4 + H_2 + C_3H_6O_2 \quad \text{(Propionsäure)}$$
$$4\,C_2H_6O = 2\,CH_4 + 2\,H_2O + C_6H_{12}O_2 \quad \text{(Capronsäure)}$$
$$4\,C_2H_6O = CH_4 + 2\,H_2O + H_2 + C_7H_{14}O_2 \quad \text{(Oenanthylsäure).}$$

Hiernach ist zur Bildung der Capronsäure (des Hauptproducts der Gährung) das Freiwerden von Wasserstoff nicht erforderlich.

Weiterhin (2) theilt B é c h a m p Versuche mit zur Ermittelung der Natur des bei dieser Gährung gebildeten neutralen ölartigen Körpers. Nach wiederholten Destillationen über caustisches Kali wurde eine mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Kartoffelfuselöl erinnerndem Geruch erhalten. Sie gab nach der Oxydation mit chroms. Kali und Schwefelsäure Fettsäuren, worunter besonders reichlich Capronsäure (durch die Analyse des Barytsalzes nachgewiesen) sich befand, aber auch andere Säuren, namentlich Valeriansäure, in geringer Menge gefunden wurden. Es waren bei der Gährung daher auch Capronalkohol, sowie wahrscheinlich noch andere homologe Alkohole entstanden.

B é c h a m p giebt hierfür folgende Bildungsgleichungen :

$$2\,C_2H_6O = C_4H_{10}O + H_2O \quad \text{(Butylalkohol)}$$
$$5\,C_2H_6O = 2\,C_5H_{12}O + 3\,H_2O \quad \text{(Amylalkohol)}$$
$$3\,C_2H_6O = C_6H_{14}O + 2\,H_2O \quad \text{(Capronalkohol).}$$

Propylalkohol.

Der im vorigen Jahresbericht (3) besprochene Zweifel an der Existenz des normalen Propylalkohols wird durch eine Anzahl von Untersuchungen gehoben, welche densel-

(1) Compt. rend. LXVII, 558; Zeitschr. Chem. 1868, 702. — (2) Compt. rend. LXVII, 560. — (3) Jahresber. f. 1867, 566.

Propylalkohol.

ben theils künstlich darzustellen lehrten, theils sein Vorkommen in Fuselölen nachwiesen.

E. Linnemann (1) stellte den normalen Propylalkohol, $CH_3 . CH_2 . CH_2 . OH$, aus dem Aethylalkohol nach derselben Methode dar, wie Er den Aethylalkohol aus Methylalkohol erhielt (vgl. S. 413), indem Er ihn successiv in Propionitril, Propionsäure, zuletzt in Propionsäure-Anhydrid verwandelte und dieses mit Natriumamalgam reducirte. Aus der durch Destillation von 20 Kilogrm. ätherschwefels. Kali mit 20 Kilogrm. Liebig'schem Cyankalium erhaltenen Flüssigkeit wurde zunächst alles bis 110° Uebergehende abdestillirt, das Destillat zur Zerstörung des β-Cyanäthyls (Aethylcarbylamin) mit verdünnter Salzsäure übersättigt und wieder destillirt. Es blieb hierbei ein Gemenge der salzs. Salze von Mono-, Di- und Triäthylamin zurück, deren Entstehung hierbei nicht genügend aufgeklärt ist. Das Destillat wurde mit einer Lösung von kohlens. Kali geschüttelt, das Propionitril abgehoben und nach Behandlung mit Chlorcalcium mit wenig Wasser geschüttelt und zuletzt mit trockenem kohlens. Kali entwässert. Es siedete bei 96 bis 97°; die Ausbeute daran betrug 2650 Grm. Zur Ueberführung des Nitrils in Propionsäure zieht Linnemann die Behandlung mit Schwefelsäure der mit alkoholischer Kalilauge vor, doch mufs man folgende Verhältnisse beachten, da sonst Explosionen vorkommen können. Gleiche Gewichtstheile Propionitril und englische Schwefelsäure (letztere vor dem Vermischen mit 3 Th. Wasser auf 7 Th. Schwefelsäure verdünnt) werden in kleinen Pertionen vermengt und erst nach dem Erkalten Alles zusammengegossen. Nach 12stündigem Stehen erhitzt man 6 Stunden im Wasserbad mit Rückflufskühler, worauf beim Erkalten zwei Schichten entstehen, deren untere krystallisirt. Letztere wird unter Zusatz von Wasser, die obere für sich de-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 251; Zeitschr. Chem. 1869, 144.

Propylalkohol.

stillirt, das Destillat schwach mit Natronlauge übersättigt und das noch unzersetzte Nitril abdestillirt. Die alkalische Lösung wird unter Zusatz von etwas Aetznatron bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht, mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft. Es zeigte sich hierbei, dafs das propions. Natron aus heifsen Lösungen beim Erkalten eben so gut krystallisirt, wie das essigs. Natron, und dafs es nach dem Schmelzen nicht leicht zerfliefslich ist. Die Propionsäure wurde aus dem geschmolzenen und fein gepulverten Natronsalz durch Ueberleiten trockenen Salzsäuregases abgeschieden, vom Kochsalz abdestillirt und durch einen trockenen Luftstrom von Salzsäure befreit. Die reine Säure kochte bei 745 MM. Bar. bei 139° und hatte ein specif. Gew. = 0,992 bei 18°. Sie wurde mit der zur Ueberführung in Propionylchlorid theoretisch nothwendigen Menge von Phosphorchlorür gemischt, im Wasserbad erwärmt, zuletzt mit aufwärts gerichtetem Kühler längere Zeit gekocht und die dabei entweichende Salzsäure, welche viel Propionylchlorid in Dampfform entführt, in kohlens. Natron geleitet. Das Propionylchlorid wird mit fein pulverisirtem geschmolzenem propions. Natron zusammengebracht, längere Zeit erhitzt und abdestillirt. Durch fractionirte Destillation wurde hierbei das reine Anhydrid als farblose, genau wie Essigsäure-Anhydrid riechende Flüssigkeit von 1,01 specif. Gew. bei 18° erhalten, die bei 164 bis 166° kochte.

Die Umwandlung des Anhydrids in Propylalkohol geschah mittelst Natriumamalgam in der nämlichen Weise, die bei der Verwandlung des Essigsäureanhydrids in Aethylalkohol (S. 413) näher beschrieben ist.

Der so erhaltene normale Propylalkohol ist eine farblose, schwach weingeistig riechende, in allen Verhältnissen mit Wasser mischbare Flüssigkeit, die zwischen 84 und 91° siedet, also nicht absolut rein ist. Das daraus durch Jod und Phosphor dargestellte *Propyljodid* hat ein specif. Gew. von 1,7012 bei 21° und siedet bei 101°,5 bei 740 MM. Druck,

Propylalkohol.

also etwa um 12° höher als das Isopropyljodid. Das *Propylbromid*, aus dem Alkohol und rauchender Bromwasserstoffsäure dargestellt, in eine in Wasser untersinkende, bei 68 bis 72° siedende Flüssigkeit, scheint also mit dem von Fittig aus Gährungsalkohol erhaltenen Propylbromid identisch zu sein.

Bei der Oxydation mit Chromsäure erhält man aus dem Alkohol endlich ohne Kohlensäureentwickelung Propionsäure, deren Zusammensetzung $C_3H_6O_2$ durch die Analyse des Silbersalzes constatirt wurde. Der Alkohol ist hiernach unzweifelhaft der normale Propylalkohol.

H. Yssel de Schepper und P. Tak (1) kochten den bei 93 bis 98° siedenden Theil eines Fuselöls aus Kornbranntwein 24 Stunden lang bei aufgerichtetem Kühler mit Aetzkali und destillirten dann ab. Das Destillat, durch Natriumcarbonat entwässert, enthielt einen constant bei 83 bis 84° siedenden Propylalkohol, der ein bei 72 bis 91° siedendes Jodid lieferte.

J. Pierre und E. Puchot (2) zeigten, daſs bei der Destillation der gegohrenen Runkelrübenmelasse Aldehyd erhalten wird, und daſs die gegen das Ende der Rectification übergehende alkoholische Flüssigkeit auſser Amylalkohol auch Butyl- und Propylalkohol enthält. Der Butylalkohol siedete bei 107°,5, hatte ein specif. Gew. von 0,817 bei 0°, 0,809 bei 11°, 0,774 bei 55°, 0,732 bei 100°. Das daraus erhaltene Jodid siedete bei 122°,5, das Acetat bei 116°. Der *Propylalkohol* siedete bei 98°,5, hatte bei 0° ein specif. Gew. von 0,820, bei 10°,3 0,812, bei 51°,1 0,780, bei 84° 0,749. Das Jodid siedete bei 104°,5, das Acetat bei 105°. Die Acetate nähern sich in ihren Eigenschaften den isomeren Butyraten; sie haben wie diese angenehmen Fruchtgeruch.

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 520; Bull. soc. chim. [2] X, 418. — (2) Compt. rend. LXVI, 302; Zeitschr. Chem. 1868, 351; Chem. Centr. 1868, 989.

Propylalkohol.

R. Fittig (1), in Gemeinschaft mit J. König und H. Schaeffer, wies die Existenz des normalen Propylalkohols in den Gährungsalkoholen nach. Ein mit Aethyl- und Amylalkohol verunreinigtes, als Propylalkohol bezeichnetes käufliches Product wurde mit Brom und Phosphor bromirt und die Bromide fractionirt. Es wurde ein constant bei 71 bis 71°,5 siedendes Propylbromid erhalten, das frisch destillirt farblos und wasserhell war, beim Aufbewahren am Lichte sich jedoch schwach gelblich färbte. Die Vergleichung der Siedepunkte :

		Diff.		
Methylbromid	$\mathrm{GH_3Br}$ + 13°	29°		
Aethylbromid	$\mathrm{G_2H_5Br}$ + 42	29°		
Propylbromid	$\mathrm{G_3H_7Br}$ + 71		$\mathrm{G_3H_7Br}$	60 bis 63°
	(normal)		(Isopropylbromid)	

zeigt, dafs diefs das Bromid des normalen Propylalkohols ist. — Bei der Einführung des Radicals desselben in Benzol und Toluol lieferte es nur Propylbenzol und Propyltoluol. Das Propylbenzol siedet constant bei 157° bis 157°,5, ist also nicht identisch mit Cumol aus Cuminsäure (151 bis 152°), welch letzteres wohl Isopropylbenzol ist. Beide liefern bei Oxydation Benzoësäure. — Das Propyltoluol siedete bei 178 bis 179°. Es verband sich mit Schwefelsäure zu einer Sulfosäure, deren Barytsalz in Alkohol und Wasser löslich war und aus letzterem in farblosen Blättchen $(\mathrm{G_{10}H_{13}SO_3})_2 . \mathrm{Ba} + 3\,\mathrm{H_2O}$ krystallisirte, also mit dem aus dem Cymol des Römisch-Kümmelöls dargestellten Salz übereinstimmt. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefert das Propyltoluol Toluylsäure. Es verhält sich also wie das Cymol. Mit Salpetersäure und Schwefelsäure konnten nur dicke ölige Nitroproducte erhalten werden; aus dem Cymol entstehen die krystallinischen Nitroproducte, jedoch auch nur schwierig. Die Verf. halten hiernach das

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 44; Bull. soc. chim. [2] X, 42.

Cymol für Isopropyltoluol. — Durch Oxydation des erwähnten Propylbromids wurde Propionsäure erhalten.

Isopropylverbindungen.

Mischt man, nach C. Schorlemmer (1), Isopropyljodid mit Zink und Salzsäure, so entwickelt sich ein regelmäfsiger Strom von Propylwasserstoff. Setzt man diesen mit dem gleichen Raumtheil Chlor gemischt dem zerstreuten Tageslichte aus, so bilden sich die Chlorsubstitutionsproducte, aus denen durch Fractionirung ein bei 39 bis 45° siedendes Chlorid $Є_3H_7Cl$ abgeschieden werden kann. Wie die Versuche zeigten war es ein Gemenge von Propylchlorid und Isopropylchlorid. Es wurde in das Acetat, das Acetat in den Alkohol verwandelt und dieser mit Schwefelsäure und chroms. Kali oxydirt. Es trat neben dem Aldehydgeruch noch Acetongeruch auf und beim Erwärmen entwickelte sich Kohlensäure. Mit kohlens. Silber wurde aus dem Destillat ein Gemenge von essigs. und propions. Silber erhalten. Der hierbei angewendete Propylwasserstoff enthielt noch Dämpfe von Isopropyljodid. — Bringt man zu dem Gemenge von Propylwasserstoff und Chlor etwas Chlorjod und läfst das Tageslicht einwirken, so erhält man chlorirte Producte, aus denen sich bei 44 bis 48° siedendes *normales* Propylchlorid abscheiden läfst. Der daraus erhaltene Alkohol lieferte, ohne Kohlensäureentwickelung, unter vorübergehendem Aldehydgeruch bei der Oxydation Propionsäure. Chlor allein verwandelt also wahrscheinlich den Propylwasserstoff in Isopropylchlorid, bei Gegenwart von Chlorjod aber in Propylchlorid. — Leitet man Chlor in Isopropyljodid, so entsteht bei Vermeidung eines Chlorüberschusses bei 37° siedendes Isopropylchlorid, während ein Ueberschufs [Linnemann (2)] Trichlorhydrin erzeugt.

Butylalkohol.

A. Siersch (3) versuchte, den Isopropylalkohol in

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 49; Bull. soc. chim. [2] X, 44. — (2) Jahresber. f. 1865, 489. — (3) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 261; Zeitschr. Chem. 1869, 145.

Butylalkohol überzuführen, nach demselben Verfahren, wie Ihm früher (1) die Verwandlung von Aethylalkohol in Isopropylalkohol gelungen war. Zur Darstellung des hierzu benöthigten Isobutyronitrils wurde Isopropyljodid mit Cyankalium gekocht, die erhaltene alkoholische Lösung des Nitrils möglichst von Aetherarten (2) befreit und das neben Nitril entstandene β-Isopropylcyanid mit Salzsäure zerstört, wobei das salzs. Salz einer organischen Base zurückblieb. Die alkoholische Lösung des Nitrils wurde durch Behandlung mit Salzsäure und Zink in die Aminbase und diese in salpetrigs. Salz und Alkohol umgewandelt. Siersch erhielt hierdurch einen nach dem Entwässern mit Pottasche bei 75 bis 76° siedenden, dicklichen, bei — 4° nicht festwerdenden, in Wasser löslichen Alkohol, von angenehmem, an Isopropylalkohol erinnerndem Geruch. Die Analyse ergab Zahlen, die gut mit der Formel $C_4H_{10}O + \frac{1}{2} H_2O$ übereinstimmten. Dafs er wesentlich Butylalkohol war, wurde durch seine Umwandlung in das Jodid dargethan, welches zwischen 90 und 100° überdestillirte und den der Formel C_4H_9J entsprechenden Jodgehalt annähernd zeigte.

Butylalkohol.

A. Lieben (3) hat Seine Versuche (4) über Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers fortgesetzt. — Beim Erhitzen von Aethylchloräther mit Jodwasserstoff bildet sich hauptsächlich unter Jodabscheidung Butyljodid (äthylirtes Jodäthyl), Jodäthyl und Salzsäure :

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3Cl\,.\,C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}O + 4\,HJ = C_2H_4C_2H_5\,.\,J + C_2H_5J + H_2O + HCl + J_2.$$

(1) Jahresber. f. 1867, 536. — (2) Den früher von Morkownikow (Jahresber. f. 1866, 519) beschriebenen Aethylisopropyläther erhielt Er in reichlicher Menge beim Behandeln des festen krystallinischen, im Kühler gebildeten Ansatzes mit Wasser, wobei er sich als leichte Schichte absonderte. — (3) Wien. Acad. Ber. LIX (zweite Abth.), 63; Ann. Chem. Pharm. CL, 87; Zeitschr. Chem. 1869, 425. — (4) Jahresber. f. 1859, 446; f. 1864, 471; f. 1866, 485; f. 1867, 544.

Butylalkohol. Anwesenheit von Jodkalium ist ohne Einflufs auf diese Reaction. Am Besten erhitzt man 1 Thl. Aethylchloräther mit 8 Thl. bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure von 2 spec. Gew. 24 bis 30 Stunden lang in Röhren, die bis $^{3}/_{4}$ gefüllt sein können, auf 140°. Man kann auch in der Weise verfahren, dafs man gasförmigen Jodwasserstoff in auf 0° abgekühlten Aethylchloräther leitet, der ihn reichlich aufnimmt und durch beginnende Reaction sich schwarz färbt, und dann noch so viel rauchende Jodwasserstoffsäure zusetzt, als für obiges Verhältnifs erforderlich ist. Bei der Destillation der durch das Erhitzen erhaltenen schwarzen Flüssigkeit geht zuerst eine schwere, mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit über, dann folgt ein wässeriges Destillat, das Jodwasserstoffsäure, Salzsäure und Jod in Lösung hält; zuletzt bleibt ein schwarzer kohliger Rückstand, in Säuren uud Alkalien unlöslich, der bei Anwendung verdünnterer Jodwasserstoffsäure in noch reichlicherer Menge auftritt. In dem schweren Oel findet sich ein Theil des Chlors, stets in der Form von äthylirtem Chloräthyl, und zwar um so mehr, je verdünnter die angewandte Jodwasserstoffsäure war. Das wässerige Destillat enthielt eine organische Substanz, die nicht rein abgeschieden werden konnte. Sie kochte bei 68 bis 100° und gab, so lange sie noch freies Jod beigemengt enthielt, mit Kali einen reichlichen Niederschlag von Jodoform (1).

Das schwere Oel wird zuerst zur Entfernung der Jodoform bildenden Substanz mit concentrirter Jodwasserstoffsäure gewaschen, dann mit Wasser, mit alkalischem Wasser und zuletzt nochmals mit Wasser; dann wird es mit Chlorcalcium getrocknet. Die Menge des schweren Oels und besonders des Jodbutyls wächst mit der Concen-

(1) Ist die Menge des Jodoformniederschlags sehr gering, so läfst man ihn unter dem Mikroscop aus einem Tropfen Alkohol krystallisiren. Die hexagonalen Plättchen oder Sternchen des Jodoforms sind leicht zu erkennen.

tration der Jodwasserstoffsäure; bei obigem Verhältnisse erhält man 2 Thl. Oel aus 1 Thl. Aethylchloräther. Durch Fractionirung läfst sich das Oel mit Schärfe in zwei Producte spalten; ein Theil (gröfstentheils Jodäthyl) geht zwischen 65 und 78° (hauptsächlich 70 bis 73°) über, der andere Theil destillirt bei 114 bis 122° und besteht aus Jodbutyl, G_4H_9J. Die Fractionen zwischen 80 und 114° lassen sich durch weitere Fractionirungen ebenfalls in diese Producte zerlegen. Substanzen, die über 122° sieden, sind nur in sehr geringer Menge in dem schweren Oel enthalten. — Das Jodbutyl ist eine dem Jodäthyl ähnliche Flüssigkeit, die sich durch Lichteinwirkung sehr rasch röthet. Der Siedepunkt war 119 bis 120° (bei 758,3 MM.), das spec. Gewicht, auf Wasser von 0° und den luftleeren Raum bezogen, bei 0° 1,6263, bei 10° 1,6111, bei 20° 1,5952, bei 30° 1,5787. Das aus dem Gährungsbutylalkohol erhaltene Jodbutyl siedet nach Wurtz bei 121°, die Dichte desselben beträgt bei 19° 1,604; das Butylenjodhydrat siedet nach de Luynes bei 118° und hat bei 0° ein spec. Gewicht 1,632, bei 20° 1,600, bei 30° 1,584. Das Jodbutyl von Lieben erwies sich durch die weiteren Untersuchungen als Butylenjodhydrat. — Der unter 78° übergehende Antheil ist kein reines Jodäthyl. Er beginnt schon unter dem Siedepunkte des Jodäthyls zu sieden, die Analysen der beim Siedepunkt desselben übergehenden Fractionen zeigten stets einen zu hohen Kohlenstoffgehalt, während dem Jodsilber stets Chlorsilber beigemengt war. Bei Anwendung von kalt gesättigter Jodwasserstoffsäure erhält man weniger von dem kohlenstoffreicheren chlorhaltigen Körper, als bei Anwendung verdünnterer Säure. Es konnte dieser Körper äthylirtes Chloräthyl sein (der Siedepunkt des wohl nur isomeren Chlorbutyls liegt nach Wurtz bei 70°); und nimmt man an, es sei auf 7 Thl. Jodäthyl ein Theil Chlorbutyl vorhanden, so stimmt die Analyse mit der Berechnung überein. Gefunden 19,9 pC. Kohlenstoff, 4,1 pC.

Butylalkohol.

Butylalkohol.

Wasserstoff, 71,9 pC. Jod und 4,5 pC. Chlor. Aethylirtes Chloräthyl konnte entstehen nach den Gleichungen :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3Cl.C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2\,HJ = C_2H_3Cl.C_2H_5.J + C_2H_5J + H_2O$$

$$C_2H_3Cl.C_2H_5.J + HJ = C_2H_3Cl.C_2H_5.H + J_2.$$

Zur Trennung der Substanzen wurde das Jodäthyl in Chloräthyl übergeführt. Die ganze Fraction wurde mit beinahe dem gleichen Gewichte Sublimat und $1^1/_2$ bis 2 Vol. verdünntem Weingeist mit aufsteigendem Kühler einige Stunden gelinde im Wasserbade erwärmt, das im gekühlten Recipienten aufgefangene Destillat auf das entstandene Jodquecksilber zurückgegossen, neuerdings einige Stunden erhitzt und schliefslich der Kolbeninhalt mit Wasser destillirt. Es wurden erhalten Chloräthyl, Aether (wohl durch Einwirkung des nascirenden Chloräthyls auf den Alkohol) und eine bei ungefähr 66° siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung annähernd mit der des Butylchlorids übereinstimmt. Es enthielt noch Spuren von Jod (Jodäthyl) und wahrscheinlich auch Spuren von Butyläthyläther. Da bei Anwendung concentrirterer Jodwasserstoffsäure, also bei vollständigerer Reaction, nur wenig Chlorbutyl erhalten wird, so schien das Chlorbutyl ein nothwendiges Zwischenproduct zu sein, das erst durch Jodwasserstoff in Jodbutyl übergeführt wird. Es wurde deshalb das nicht ganz reine Chlorbutyl mit der sechsfachen Menge gesättigter Jodwasserstoffsäure 33 Stunden lang auf 130° erhitzt. Man erhielt reines Jodbutyl, das mit dem beschriebenen Hauptproduct der Reaction identisch ist. — Die Einwirkung verläuft also wohl in Hinsicht auf ihre Hauptproducte folgendermafsen :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3.Cl.C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + 2\,HJ = C_2H_3.Cl.C_2H_5.J + C_2H_5J + H_2O$$

$$C_2H_3.Cl.C_2H_5.J + HJ = C_2H_3.Cl.C_2H_5.H + J_2$$

$$C_2H_4.Cl.C_2H_5 + HJ = C_2H_4.J.C_2H_5 + HCl.$$

Die Nebenproducte bilden sich auf Kosten der Elemente des Jodbutyls. Ein Theil des Jodbutyls könnte auch entstehen nach :

Butylalkohol.

$$C_2H_3 . Cl . C_2H_5 . J + HJ = C_2H_3 . J . C_2H_5 . J + HCl$$
$$C_2H_3 . J . C_2H_5 . J + HJ = C_2H_3 . H . C_2H_5 . J + J_2.$$

Das hierbei entstehende Jodbutyl ist dann jedenfalls mit dem andern identisch.

Die Darstellung des Butylalkohols aus dem Jodid kann sowohl mit feuchtem Silberoxyd, als durch essigs. Silber und Verseifung des Acetats bewerkstelligt werden. Nach ersterer Methode ist die Umsetzung schwieriger zu bewirken und es entstehen auch geringe Mengen höher (bis gegen 115°) siedender, kohlenstoffreicherer Körper; in beiden Fällen bildet sich reichlich Butylen. — In ein durch eine Kältemischung kalt gehaltenes Gemenge von essigs. Silber und Eisessig wurde das auf 0° abgekühlte Jodbutyl eingetropft, ohne dafs hierbei merkliche Einwirkung stattfindet. Dann wurde das Gemisch mit aufgerichtetem Kühler im Wasserbade zuerst gelinde, dann stärker, zuletzt im Oelbad einige Stunden lang auf 115 bis 125° erhitzt, und das entweichende Butylen in einer Kältemischung verdichtet. Man destillirt schliefslich im Oelbad ab, neutralisirt das Destillat mit Kali, zuletzt mit etwas kohlens. Kali, und erhält so eine obere Schicht von rohem Butylacetat. Aus der unteren wässerigen Schicht kann durch Destillation und Zusatz von kohlens. Kali zur ersten Fraction noch etwas Butylacetat gewonnen werden. Die Zersetzung des Jodbutyls ist nach dieser Methode eine vollständige, und man erhält ungefähr äquivalente Mengen von Butylen und Butylacetat. — Das *Butylen* C_4H_8 verdichtete sich in der Kältemischung als wasserhelle, bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Ein Theil wurde in einer Kältemischung tropfenweise mit Brom versetzt, bis Färbung eintrat. Die Reaction war sehr heftig. Das bräunliche Product wurde mit verdünntem Kali entfärbt, mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Es stellte eine schwere Flüssigkeit dar, fast constant bei 159° siedendes Butylenbromid $C_4H_8Br_2$. Eine andere Portion wurde mit kalt gesättigter Jodwasserstoffsäure eine Zeit

Butylalkohol. stehen gelassen, die obere Schicht abgenommen, mit alkalischem, dann mit gewöhnlichem Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Es war dasselbe Jodbutyl, aus dem das Butylen entstanden war; auch wirkte es, wie dieses, schon bei gewöhnlicher Temperatur auf essigs. Silber ein. — Die Siedepunktsbestimmung einer bei so niederer Temperatur, wie Butylen, siedenden Flüssigkeit bietet grofse Schwierigkeiten wegen der überhitzenden Wirkung der Umgebung. Als das Thermometer in die Flüssigkeit tauchte und diese blofs durch die Temperatur der Zimmerluft ins Sieden gebracht wurde, stieg das Quecksilber rasch auf + 5°,3, darauf aber langsam noch bis über 10°; als das Destillationsgefäfs hierauf in warmes Wasser getaucht wurde, trat rasches Sieden ein und das Thermometer fiel auf + 1°,6 und blieb so lange stationär, bis das Quecksilberreservoir nicht mehr von der Flüssigkeit benetzt wurde. Wenn das Destillationsgefäfs oberhalb des Flüssigkeitsspiegels mit Eis umgeben wurde, zeigte das Thermometer im Dampf den Siedepunkt zu + 1° (741,4 MM. Druck). Das aus Leuchtgas durch Druck verdichtete Butylen siedet nach Faraday unter 0°, das aus Butylenjodhydrat erhaltene nach de Luynes bei + 3°, den Siedepunkt des aus Jodäthyl und Jodallyl dargestellten Butylens fand Wurtz — 4° bis + 8° oder — 6° bis + 6°, Chapman den des aus Zinkäthyl und gebromtem Aethylen erhaltenen bei + 12° bis + 14°, Butlerow den des Butylens aus Trimethylcarbinjodid bei — 7 bis — 8°. Von diesen Butylenen ist das von de Luynes unzweifelhaft identisch mit dem des Verf., das von Butlerow sicher verschieden. Ueber die anderen können nur weitere Versuche bestimmten Aufschlufs geben. Das *Butylacetat* $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$ wird durch Trocknen mit geschmolzenem kohlensaurem Kali oder Chlorcalcium und Fractioniren rein erhalten. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von sehr angenehm fruchtartigem Geruch, siedet bei 111° (743,2 MM. Druck), hat

Butylalkohol.

bei 0° das spec. Gew. 0,892. De Luynes fand den Siedepunkt des aus Erythrit dargestellten essigsauren Butyls bei 111 bis 113°, Wurtz den des Acetats aus Gährungsbutylalkohol bei 114°. (S. Pierre und Puchot S. 434). Der Butylalkohol wurde hieraus erhalten durch 30stündiges Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge auf 110 bis 115°, entweder in zugeschmolzenen Glasröhren oder in einer mit einem Rückflufskühler verbundenen Silberflasche. Hierbei entwickelt sich kein Gas; die Flüssigkeiten bleiben fast farblos. Man nimmt die obere, den Alkohol enthaltende Schicht ab; aus der unteren wässerigen Schicht kann durch Destillation und Zusatz von kohlensaurem Kali zu den ersten Fractionen noch etwas Alkohol gewonnen werden. Der Alkohol wurde zuerst mit kohlensaurem Kali und dann durch Erhitzen in einem Rückflufsapparat mit etwas Natrium vollständig entwässert, wobei sich diefs unter Wasserstoffentwickelung in eine weifse krystallinische Verbindung verwandelte, die in überschüssigem Alkohol nicht sehr löslich ist. Durch Fractioniren liefs sich vom Butylalkohol noch ein wenig eines kohlenstoffärmeren flüchtigeren Körpers trennen, wahrscheinlich Aethylalkohol. Der reine *Butylalkohol* ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem geistigem Geruch, in Wasser nicht ganz unlöslich und durch Zusatz von kohlens. Kali aus seiner wässerigen Lösung abscheidbar. Er siedet bei 99° (bei 738 MM. auf 0° reducirt), das spec. Gew. ist bei 0° 0,827, bei 22° 0,81. Wurtz fand den Siedepunkt des Gährungsbutylalkohols bei 109°, das spec. Gew. 0,8032 bei 18°,5. De Luynes fand für den Butylalkohol aus Erythrit den Siedepunkt 96 bis 98°, das spec. Gew. 0,85 bei 0°. Lieben hält hiernach seinen Alkohol für identisch mit diesem Butylenhydrat von de Luynes, um so mehr, als sich auch das Butyljodid, Butylen und Butylacetat aus Erythrit und Aethylchloräther gleich verhalten.

Bei 7 bis 10stündigem Erhitzen von 1 Th. dieses Butylalkohols mit 2,5 Th. Kaliumbichromat in 7 bis 8procen-

Butylalkohol. tiger wässeriger Lösung und 3,75 Th. Schwefelsäure auf 85° in zugeschmolzenen Röhren, entstand kein Gas; nach dem Oeffnen der Röhren wurde die Flüssigkeit mit $^2/_3$ Vol. Wasser verdünnt und bis zur Trocknifs abdestillirt. Zuerst gingen angenehm riechende Tröpfchen eines Ketons oder Aethers mit dem Wasser über. Das saure Destillat wurde zur Hälfte mit kohlensaurem Natron neutralisirt, abdestillirt und das Destillat mit kohlensaurem Silber behandelt. Der Natronrückstand wurde mit Phosphorsäure destillirt und die übergehende Säure ebenfalls in das Silbersalz verwandelt. Die concentrirten Flüssigkeiten wurden heifs filtrirt und lieferten beim Erkalten weifse Nadeln von essigs. Silber; das Silbersalz des ersten Destilläts enthält vielleicht etwas propions. Silber (sein Silbergehalt betrug 64,14 pC.). Dieselben Resultate erhielt Lieben mit Butylalkohol, der aus dem äthylirten Chloräthyl durch Umwandlung in Jodid, Butylacetat (neben Butylen) u. s. w. dargestellt war. — Wird ein Theil Butylalkohol mit 1,3 Th. Kaliumbichromat in 8procentiger wässeriger Lösung und 2 Th. Schwefelsäure $1^1/_2$ Stunden lang bei aufgerichtetem Kühler erwärmt, so tritt gelindes Sieden ein, ohne dafs sich in der stark gekühlten Vorlage etwas verdichtet. Bei der Destillation geht zuerst neben Wasser eine leichtere, angenehm riechende Flüssigkeit über, deren Menge durch Zusatz von Potasche noch vermehrt wurde. Aus der wässerigen Schicht, wie aus dem übrigen Theil des Destillats wurde wieder obiges Silbersalz gewonnen. Die ölige Substanz löste sich unter Erwärmung in Natriumdisulfitlösung von 1,3 spec. Gew. bis auf eine kleine Schicht, die abgehoben wurde. Die Flüssigkeit setzte beim Erkalten blendend weifse Krystalle der Doppelverbindung ab; diese wurden mit Kali zerlegt und destillirt. Das mit Chlorcalcium getrocknete Destillat von der Zusammensetzung $\mathrm{G_4H_8\Theta}$ siedete constant bei 80°, war leichter als Wasser, roch angenehm, aber anders als Butylalkohol und die Aetherarten und reducirte ammoniakalische Silberlösung nicht. Diese Thatsache, sowie der

Umstand, dafs sich bei seiner Entstehung aus dem Alkohol keine Säure mit eben so viel Atomen Kohlenstoff, sondern nur niedrigere Säuren bilden, beweist, dafs dieser Körper kein Aldehyd, sondern ein Keton ist. Er ist ohne Zweifel identisch mit Freund's Acetyläthyl (1) $ЄΘ\begin{cases}ЄH_3\\Є_2H_5\end{cases}$. Butylalkohol.

Nach den angeführten Eigenschaften unterliegt es keinem Zweifel, dafs dieser Butylalkohol secundärer Pseudobutylalkohol oder Aethylmethylcarbinol :

$$\begin{array}{l} ЄH(ЄH_3 . Є_2H_5) \\ | \\ ΘH \end{array}$$

ist. Für den Aethylchloräther sind daher noch möglich die beiden Formeln :

$$\begin{array}{l} ЄH(Є_2H_5)Cl \\ | \\ \left.\begin{array}{l}ЄH_2\\ЄH_2\end{array}\right\}Θ \\ | \\ ЄH_3 \end{array} \qquad \begin{array}{l} ЄH_3 \\ | \\ \left.\begin{array}{l}Є(Є_2H_5)Cl\\ЄH_2\end{array}\right\}Θ \\ | \\ ЄH_3 \end{array}$$

A. Bauer und E. Klein (2) liefsen wasserfreies Zinnchlorid vorsichtig unter Luftabschufs zu reinem Amylalkohol treten, der auf — 10 bis — 17° abgekühlt war, und erhielten eine nahezu farblose Krystallmasse, nach der Formel $SnCl_4 + 2(Є_5H_{12}Θ)$ zusammengesetzt. Diefs Zinnchlorid-Amylalkoholat stellt farblose tafelförmige Krystalle dar, die an der Luft zerfliefsen und durch Wasser augenblicklich in Zinnchlorür, Salzsäure und Amylalkohol(?) zersetzt werden. Dieselben lösen sich in Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ohne dafs sie jedoch daraus ohne theilweise Zersetzung umkrystallisirt werden könnten. Erhitzt man sie in einer zugeschmolzenen Röhre längere Zeit auf 100°, so erhält man einerseits Krystalle des von Cassel- Amylalkohol.

(1) Jahresber. f. 1860, 312. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LVII, 92; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 249; J. pr. Chem. CIV, 474; Chem. Centr. 1868, 492; Zeitschr. Chem. 1868, 379; Bull. soc. chim. [2] X, 412.

Amylalkohol. mann beschriebenen Zinnchlorids, $SnCl_4 + 3H_2O$, andererseits durch fractionirte Destillation Amylen (40 bis 100°), Amylenchlorid (100 bis 170°) und von 170° bis gegen 400° mit etwas Chloramylen verunreinigte Polyamylene, welche Producte jedoch nicht genau getrennt werden konnten. — Erhitzt man Amylen mit Zinnchlorid, so wird ein Theil des Zinnchlorids zu Chlorür reducirt, während sich andererseits gechlortes Amylen, Amylenchlorid und Polyamylene bilden, so dafs der Siedepunkt allmälig über 400° steigt.

A. Wurtz (1) hat Seine Untersuchungen über das Aethylallyl (2) (Isoamylen) fortgesetzt. Das jodwasserstoffs. Aethylallyl siedet bei 146° (763mm Baromter-St.; das jodwasserstoffs. Amylen bei 129°), hat bei 0° ein specif. Gew. 1,537, bei 11° 1,5219. Durch Silberoxyd wird es nur schwer angegriffen, durch essigs. Silberoxyd erhält man (neben etwas rückgebildetem Aethylallyl) die Verbindung mit Essigsäure (Siedepunkt 133 bis 135°; specif. Gew. 0,9222 bei 0°), aus der durch Kali ein Isoamylalkohol erhalten wird. Dieser siedet bei 120° (759mm Bar.-St.), hat ein specif. Gew. von 0,8260 bei 0°, ist unlöslich in Wasser und liefert bei der Oxydation mit übermangans. Kali ein Aceton vom Siedepunkt 103°, dem wahrscheinlich die Formel $C_5H_{10}O$ zukommt, und daraus dann weiter Propionsäure und Essigsäure. Letztere Säuren entstehen namentlich auch bei der Oxydation des Alkohols mit chroms. Kali und Schwefelsäure in verschlossenen Röhren. Mit Brom bildet Aethylallyl ein Bromid, das bei 170 bis 180° übergeht; daraus läfst sich durch Natrium wieder unverändertes Aethylallyl vom Siedepunkt 37° (759mm Druck) abschei-

(1) Compt. rend. LXVI, 1179; Instit. 1868, 211; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 131; Zeitschr. Chem. 1868, 490; Chem. Centr. 1868, 869. — (2) Jahresber. f. 1863, 492.

den. Der Aethylallylalkohol ist das dritte Isomere des Amylalkohols und hat die Constitutionsformel :

$$(CH_3 . CH_2)(CH_2 . CH . OH . CH_3).$$

Caprylalkohol.

C. Schorlemmer (1) untersuchte den aus Ricinusöl dargestellten Alkohol, den Bouis (2) für Caprylalkohol, Kolbe (3) für einen secundären Alkohol, für Methylhexylcarbinol hielt. Zur Darstellung wurde Ricinusölseife in einer Flasche aus dünnem Kupferblech möglichst rasch destillirt und das Destillat über geschmolzenes Aetzkali rectificirt, bis dasselbe keine Einwirkung mehr hatte. Aufser dem Alkohol hatten sich noch verschiedene niedriger und höher siedende Producte gebildet. Erstere bestanden aus Kohlenwasserstoffen, die sich mit Brom direct verbinden; besonders fand sich bei 125° siedendes Octylen, dann ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen mit Caprylalkohol von 160 bis 178°, das kein Methylönanthol enthielt, aber auch keinen Heptylalkohol, wie Chapman (4) angiebt. Der Siedepunkt des reinen Caprylalkohols liegt bei 181°. Durch Oxydation mit doppelt-chroms. Kali und Schwefelsäure erhielt Er Methylönanthol und durch weitere Oxydation Essigsäure und Capronsäure. Der s. g. Caprylalkohol ist also ein secundärer Alkohol, und zwar nach Kolbe's Bezeichnung Methylhexylcarbinol $C\begin{cases}CH_3\\C_6H_{13}\\H\\OH\end{cases}$. Aus dem Alkohol stellte Er durch Ueberführung in das Jodid und Behandeln desselben mit Zink und Salzsäure den bei 124° siedenden Kohlenwasserstoff C_8H_{18} von 0,7083 specif. Gew. dar, dem gemäfs des Siedepunkts die Constitution $\begin{cases}CH(CH_3)_2\\C_5H_{11}\end{cases}$ zukommt und

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 222; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 376; Zeitschr. Chem. 1868, 521; Chem. Centr. 1868, 865; J. pr. Chem. CV, 186. — (2) Jahresber. f. 1851, 444. — (3) Jahresber. f. 1864, 504. — (4) Jahresber. f. 1865, 513.

Caprylalkohol. der mit Riche's (1) Kohlenwasserstoff aus Sebacinsäure identisch ist. Die Constitution des Isooctylalkohols (Methylhexylcarbinols) ist also $C_5H_{11} . CH_2 . CHOH . CH_3$, oder wenn man das Amyl nach Erlenmeyer's Ansicht weiter auflöst :

$$\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\rangle CH . CH_2 . CH_2 . \Big) CH_2 . CHOH . CH_3.$$

Aus dem Purgueiraöl (Oel von *Curcas purgans* aus der Familie der Euphorbiaceen, der auch *Ricinus communis* und *Croton tiglium* angehören, dem Ricinusöl in seinen physiologischen Wirkungen verwandt, nur energischer) erhielt R. D. Silva (2) durch Verseifung und Destillation eine gemischte brennbare Flüssigkeit von angenehmem aromatischem Geruch. Der flüchtigere, immer noch heterogene Theil, ist die Hauptmasse, der bei 178 bis 180° übergehende Theil ist Octylalkohol, eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch und etwas ölartigem Aussehen. Am Licht wird er gelb, er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Mit Natrium entwickelt er Wasserstoff, während das Metall weifs und silberglänzend wird, wie diefs Bouis für den Octylalkohol aus Ricinusöl beobachtet hat.

Das Purgueiraöl ist stickstoffhaltig, unter den Producten der Destillation des Gemenges von Oel und Kali findet sich Ammoniak. Es enthält in 100 Th. 77,0 Kohlenstoff, 12,7 Wasserstoff, 6,1 Stickstoff und 4,2 Sauerstoff.

Im Anschlufs an Seine frühere Abhandlung (3) theilt P. de Clermont (4) Seine Resultate mit bezüglich eines neuen Alkohols aus Caprylen. — Erhitzt man Caprylen mit bei 0° gesättigter Jodwasserstofflösung in zugeschmol-

(1) Jahresber. f. 1860, 247. — (2) Compt. rend. LXVII, 1261; Zeitschr. Chem. 1869, 185. — (3) Jahresber. f. 1864, 517. — (4) Compt. rend. LXVI, 1211; Instit. 1868, 221; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 38; Chem. Centr. 1868, 869; Zeitschr. Chem. 1868, 490.

Capryl-alkohol.

zenen Röhren im Wasserbade, so erhält man nach mehreren Stunden eine schwere Schichte von Caprylenjodhydrat, die man mit Wasser und dann mit schwacher Kalilauge wäscht und durch Chlorcalcium trocknet. Die Flüssigkeit liefert bei der Fractionirung im Vacuum bei 120° übergehendes Caprylenjodhydrat. Es ist eine ölige bernsteingelbe Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, am Licht zersetzbar unter Freiwerden von Jod; mit der Zeit bildet sich eine schwarze kohlige Masse. Das specif. Gew. ist 1,33 bei 0° und 1,314 bei 21°. Das durch Jod gefärbte Jodhydrat kann in der Kälte mit Quecksilber augenblicklich entfärbt werden. — In derselben Weise wird das Bromhydrat erhalten. Es ist eine farblose Flüssigkeit, von niedrigerem Siedepunkt im Vacuum, als das Jodhydrat. Beide liefern mit feuchtem Silberoxyd keine einfachen Resultate. Setzt man 1 Mol. Caprylenjodhydrat zu 1 Mol. essigs. Silberoxyd in Aether, so erfolgt lebhafte Reaction, es bildet sich Jodsilber und Caprylenacetat, sowie eine gewisse Menge Caprylen und Essigsäure. Man erschöpft mit Aether, der alle flüssigen Producte löst, verjagt den Aether durch Destillation, entfernt die Essigsäure mit Wasser und kohlens. Natron und trocknet über Chlorcalcium. Entfernt man nun noch durch Fractionirung das Caprylen, so erhält man reines Caprylenacetat. Dieses ist eine farblose Flüssigkeit, von angenehmem Fruchtgeruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Das specif. Gew. ist 0,822 bei 0° und 0,803 bei 26°. Der Siedepunkt ist niedriger als der des Caprylacetats, den B o u i s bei 193° fand. Eine Portion siedete bei 163 bis 176°, eine andere bei 170 bis 180°. — Destillirt man Caprylenacetat mit einer äquivalenten Menge trockenen gepulverten Kalihydrats im Oelbad, so erhält man Kaliumacetat und Caprylenhydrat, ein Theil geht jedoch in Caprylen und Essigsäure über. Durch Rectification erhält man hieraus das bei 174 bis 178° siedende *Caprylenhydrat*, $\Theta_8H_{18}\Theta$. Es ist eine durchsichtige, farb-

Capryl-alkohol. lose, leicht bewegliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Es brennt mit leuchtender Flamme. Das specif. Gew. ist 0,811 bei 0° und 0,793 bei 23°. Mehrere Stunden lang auf 280° erhitzt, erleidet das Caprylenhydrat keine Veränderung, Salzsäuregas scheint es nicht zu zersetzen, mit einer concentrirten Salzsäurelösung in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt bildet es Caprylenchlorhydrat. Mit Jodwasserstoff liefert es wieder das Jodhydrat. — Setzt man 1 Mol. Brom zu 1 Mol. Caprylenhydrat, so wird das Brom absorbirt und es bildet sich unter Wasseraustritt eine rothe Flüssigkeit. Erhitzt man diefs Gemenge mehrere Stunden im Wasserbad, so vollendet sich die Reaction, man erhält eine schwere Flüssigkeit, die mit Wasser und verdünnter Kalilauge gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet bei der Destillation im Vacuum verschiedene Flüssigkeiten liefert, unter denen Caprylenbromhydrat und Bromid unterschieden wurden. — Das Caprylenhydrat scheint demnach von Bouis' Caprylalkohol sich wohl zu unterscheiden. (S. Schorlemmer, S. 417.)

Allylalkohol. B. Tollens und R. Weber (1) bestätigen Ihre frühere Vermuthung (2) über Bildung von Ameisensäureallyläther bei der Bereitung von Ameisensäure nach dem Verfahren von Lorin (3). Der Ameisensäureallyläther, durch Fractionirung abgeschieden, ist eine farblose, scharf senfartig riechende Flüssigkeit von 0,9322 specif. Gew. bei 17°,5 und 82 bis 83° Siedepunkt bei 762 MM. Druck. Mit Kalilauge zersetzt er sich in ameisens. Kali und Allylalkohol, aus welchem das Jodid dargestellt wurde.

Nach einer Mittheilung von B. Tollens (4) ist das

(1) Bull. soc. chim. [2] X, 83; Zeitschr. Chem. 1868, 441. — (2) Jahresber. f. 1866, 521. — (3) Jahresber. f. 1865, 297. — (4) Compt. rend. LXVII, 1263; Zeitschr. Chem. 1869, 88.

Allylbromid, nach Hofmann und Cahours (1) aus Allylalkohol dargestellt, farblos, von angreifendem Geruch, siedet bei 70° und geht dieselben doppelten Umsetzungen ein, wie das Allylchlorid oder -jodid.

Aethylenalkohol.

Maxwell Simpson (2) hat bei Versuchen mit Aethylenchlorjodid (3), $C_2H_4\begin{cases}Cl\\J\end{cases}$, gefunden, dafs die beiden halogenen Elemente stets in Gemeinschaft wirken, so dafs ein einzelnes nicht ersetzt werden kann. So ersetzte Er beide durch Hydroxyl und erhielt Glycol. Er brachte 1 Mol. Aethylenchlorjodid und 1 Mol. feuchtes Silberoxyd in einen starken Glaskolben mit langem Halse. Der Kolben wurde dann zugeschmolzen und 24 Stunden lang einer zwischen 160 und 200° wechselnden Temperatur ausgesetzt. Das Filtrat des Kolbeninhalts lieferte bei der Destillation zwischen 180 und 220° eine beträchtliche Menge Glycol. Dieselben Resultate wurden bei Anwendung von 1 Mol. Aethylenchlorojodid und 2 Mol. Silberoxyd erhalten. Auch wurde bemerkt, dafs das Aethylenchlorojodid durch Erhitzen mit Wasser auf 160 bis 220° in Glycol, Salzsäure und Jodwasserstoffsäure sich umsetzt, wobei jedoch der entstehende Jodwasserstoff einen Theil des Glycols in Aethylenjodid umwandelt.

Giefst man nach E. Scheitz (4) zu Mononatriumglycol, $C_2H_5NaO_2$, in einem Retörtchen bereitet, nach der Methode von Wurtz dargestelltes salzs. Aethylenoxyd, so findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung statt. Erhitzt man allmälig auf 130°, so entweicht ziemlich viel eines mit blauer Flamme brennenden Gases (Aethylenoxyd), dessen Menge bei einer Steigerung der Temperatur

(1) Jahresber. f. 1856, 583. — (2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 253; Phil. Mag. XXXV, 282; Zeitschr. Chem. 1868, 505; J. pr. Chem. CV, 384; Bull. soc. chim. [2] X, 256. — (3) Jahresber. f. 1863, 485. — (4) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. IV, 19; Zeitschr. Chem. 1868, 379; Chem. Centr. 1868, 846.

29*

Aethylenalkohol. auf 150° sich noch vermehrte. Bei Steigerung der Temperatur auf 250° destillirte eine gelbe ölige Flüssigkeit, in der Retorte blieb neben etwas organischer Substanz wesentlich Chlornatrium. Das Destillat ging hauptsächlich zwischen 194 und 196° über (Glycolalkohol), wenig unter 180° und wenig zwischen 235 und 245° (Diäthylenalkohol). Die Producte waren also Aethylenoxyd und Aethylenalkohol, neben wenig Diäthylenalkohol, während Mohs (1) bei der Einwirkung von essigs. Glycoläther auf Mononatriumglycol hauptsächlich Diglycolalkohol erhielt.

S. g. Propylphycit. A. Claus (2) giebt an, der Carius'sche Propylphycit (3) sei der Aldehyd der Glycerinsäure und die Propylphycitsäure diese Säure selbst. — Dichlorhydrin, $C_3H_6Cl_2O$, aus Glycerin und Halbchlorschwefel dargestellt, wurde zur Verwandlung in Dichlorbromhydrin mit etwa dem gleichen Volum Wasser und dem doppelten Aequivalent Brom in Röhren eingeschlossen und diese im Wasserbad erhitzt. Da das Dichlorbromhydrin bei der Rectification sich zersetzt, wurde es von der Bromwasserstofflösung durch den Scheidetrichter getrennt und direct mit wässeriger Barytlösung (ohne Zusatz von Alkohol) zersetzt. Es scheidet sich *nur* kohlens. Baryt ab und zugleich ist ein durchdringender ätherischer Geruch, lebhaft an Chlorelayl (sic!) erinnernd, wahrzunehmen. Wahrscheinlich bilden sich auch Essigsäure und Ameisensäure. Nach dem Entfernen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure wurde das Chlor- und Brombaryum durch schwefels. Silberoxyd gefällt, das in Lösung befindliche Silber sofort mittelst Schwefelwasserstoff ausgeschieden und nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs bei 40° C. die Flüssigkeit mit kohlens. Baryt neutralisirt. Beim Eindampfen wird die Lösung stets sauer und enthält Glycerinsäure, die sich gröfstentheils erst nach

(1) Jahresber. f. 1866, 505. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 244; Chem. Centr. 1868, 392. — (3) Jahresber. f. 1865, 498.

s. g. Propylphyolt.

und nach aus der ursprünglichen Substanz bildet, zum Theil aber auch schon als Barytsalz in der Lösung vorhanden ist. Die ganze Substanz kann, nach Entfernung dieses Barytsalzes durch Weingeist, durch Kochen mit Wasser vollständig in Glycerinsäure übergeführt werden. Endlich wird durch directe Oxydation mit Salpetersäure ebenfalls dieselbe Säure erhalten. — Die intermediäre Verbindung ist sehr schwierig rein zu erhalten und reagirt stets durch Säure wieder sauer. Zur Darstellung der Bleiverbindung derselben wurde die genau neutralisirte Lösung schnell eingedampft, mit absolutem Alkohol versetzt und die erhaltene Lösung nach dem Zusatz von Wasser in einer Retorte destillirt, bis fast aller Alkohol entfernt war. Die rückständige Lösung wurde zunächst mit ein Paar Tropfen basisch-essigs. Blei's versetzt, wodurch die Glycerinsäure gefällt wird, hiervon abfiltrirt und nun mit mehr Bleiessig ein neuer Niederschlag gefällt, der möglichst bei Luftabschlufs filtrirt und getrocknet die Bleiverbindung des Glycerinsäurealdehyds darstellte, worin die beiden Wasserstoffatome der alkoholischen Hydroxyle durch Blei vertreten sind, also $Є_3H_4Θ_3Pb$ oder $\left\{\begin{matrix} ЄH_2 \,.\, Θ \\ ЄH \,.\, Θ \\ ЄHΘ \end{matrix}\right. \!\!>\! Pb$. Diese Bleiverbindung wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, abfiltrirt und die Lösung eingedampft. Mit Ammoniak übergossen löst sie sich vollkommen auf und es bleibt nach dem Verdampfen des überschüssigen Ammoniaks eine in Nadeln krystallisirte Substanz. Diese löst sich leicht in Salzsäure, giebt aber mit Platinchlorid nur Platinsalmiak, während Glycerinsäure in Lösung bleibt. — Beim Vermischen von durch glycerins. Baryt verunreinigter, zur Syrupdicke eingedampfter Substanz mit saurem schwefligs. Ammoniak entstand ein Niederschlag von schwefligs. Baryt der keine organische Substanz enthielt. Die abfiltrirte Lösung lieferte ein durchaus krystallinisches Product, das schwefligs. und glycerins. Ammoniak, aber keine unveränderte Substanz mehr enthielt.

S. g. Propylphycit.

L. Carius (1) erklärt, daſs Claus bei Seinen Arbeiten über Propylphycit, den Er für den Aldehyd der Glycerinsäure hält, statt des Chlorbromids, $C_3H_5BrCl_2O$ (2), aus dem Dichlorhydrin des Glycerins, durch Hinzufügung von *Wasser* neben Brom, Bromlactylchlorid, $C_3H_3BrCl_2O$, erhalten haben könnte, welches mit Wasser oder Barythydrat eine Säure oder einen Aldehyd liefern müsse. Dem Propylphycit giebt Er die Constitution $\left\{\begin{matrix} C(OH)_2H \\ C(OH)H \\ C(OH)H_2 \end{matrix}\right.$, Hydroxylglycerin. Auſserdem könne aber auch die Verbindung $C_3H_5BrCl_2O$ durch Erhitzen mit unzureichendem Barytwasser eine aldehydartige Substanz geben. Im Uebrigen verweisen wir auf die Abhandlung.

Glycerin.

L. Darmstädter (3) führte einige Versuche aus zur Unterstützung der von Erlenmeyer gegebenen Constitutionsformel des *Epichlorhydrins*, wonach dieses als Aethylenoxyd betrachtet wird, worin 1 Atom Wasserstoff durch Monochlormethyl ersetzt ist :

Aethylenoxyd	Epichlorhydrin
$O\left\langle\begin{matrix} CH_2 \\ \vert \\ CH_2 \end{matrix}\right.$	$O\left\langle\begin{matrix} CH\,.\,CH_2Cl \\ \vert \\ CH_2 \end{matrix}\right.$

Das zu den Versuchen verwendete Epichlorhydrin, nach Reboul's (4) Methode dargestellt, kochte bei 117° (bei 0,7555 Meter Druck) und hatte bei 0° ein spec. Gew. von 1,2040.

Nach dem Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge von 20 Grm. Epichlorhydrin und 25 Grm. Eisessig wurde mit kohlensaurem Natron neutralisirt, mit Aether ausgezogen und der Aetherauszug destillirt. Das bei 174° Uebergehende war nur *Dichlorhydrin*, $C_3H_6Cl_2O$, und die Essigsäure war nicht eingetreten. Auch durch Behandlung des Epichlorhydrins mit *Eisenchlorid* (oder Chlormagnesium) in

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 120; Chem. Centr. 1868, 526. — (2) Jahresber. f. 1865, 498. — (3) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 119. — (4) Jahresber. f. 1860, 456.

weingeistiger Lösung wurde unter Abscheidung der Metalloxyde *Dichlorhydrin* gebildet. Wird Epichlorhydrin mit starkem wässerigem *Ammoniak* (von 0,9 spec. Gew.) geschüttelt, so tritt nach kurzer Zeit Erhitzung und Aufwallen der Flüssigkeit ein. Beim Verdunsten im Wasserbad bleibt ein alkalischer syrupartiger Rückstand, der in Salzsäure gelöst beim Eindampfen als gelatinöse Masse erhalten wurde. Diese wurde durch Alkohol in ein Pulver verwandelt, dessen Lösung mit Platinchlorid einen weifslichgelben Niederschlag gab; durch viel Alkohol verwandelte er sich in gelbes amorphes Pulver, das 26,8 pC. Platin enthielt, dessen Elementaranalyse jedoch keine übereinstimmenden Resultate gab. Läfst man Epichlorhydrin neben wässerigem Ammoniak unter einer Glocke stehen, so erhält man eine farblose durchsichtige Masse, die nach dem Trocknen bei 100° in Wasser nicht mehr löslich ist. Hinsichtlich der aus Epichlorhydrin und schwefligsauren Alkalien entstehenden Verbindung vgl. d. Bericht bei Sulfosäuren.

Glycerin.

Bei einem vorläufigen Versuche über die Wirkung der Kohlensäure auf Phenol unter starkem Druck erhielt L. Barth (1) steinsalzartige Krystalle einer Verbindung derselben, wahrscheinlich von der Formel $8(C_6H_6O) + CO_2$, die bei 27° unter Zersetzung schmelzen.

Phenol.

Nach B. Tollens (2) wird übermangans. Kali durch eine wässerige Lösung von Phenol sofort entfärbt unter Erwärmung, und man erhält, wenn übermangans. Kali so lange hinzufügt wird, bis die Färbung nicht mehr verschwindet, nur Kohlensäure und Oxalsäure, welche letztere schon von Laurent beobachtet wurde. — Bei unvollständiger Oxydation bildete sich, aufser einem dem Phenol in der Zusammensetzung sehr nahe stehenden Harze (3),

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 49. — (2) Compt. rend. LXVII, 517; Zeitschr. Chem. 1868, 715; Chem. Centr. 1868, 873. — (3) Reichenbach, Ann. Chem. Pharm. VI, 202.

nur Oxalsäure in bestimmbarer Menge, sodann in Folge secundärer Reactionen noch äufserst kleine Quantitäten harziger und syrupförmiger Körper.

Dichlorphenol.

Nach F. Fischer (1) erhält man ein bisher als Oel beschriebenes *Dichlorphenol* $\Theta_6H_3Cl_2(\Theta H)$ durch Einleiten von trockenem Chlor in Phenol, wiederholte fractionirte Destillation und Umkrystallisiren aus Benzol in feinen, mehrere Zoll langen, sechsseitigen farblosen Nadeln, die, getrocknet und in etwas gröfserer Menge betrachtet, blafsröthlich erscheinen. Die Krystalle schmelzen zwischen 42 und 43°; es siedet bei 209°, scheint also dem zugleich gebildeten Monochlorphenol (218°) nicht zu entsprechen. Die Krystalle lösen sich in Wasser fast gar nicht, aber sehr leicht in Alkohol, Aether und auch in warmem Benzol. Es ist von unangenehmem Geruch, mit den Wasserdämpfen flüchtig und treibt beim Kochen mit Wasser aus kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden die Kohlensäure aus; in der Kälte dagegen scheidet Kohlensäure aus diesen Lösungen das Dichlorphenol ab. Das *Ammoniaksalz*, $\Theta_6H_3Cl_2\Theta(NH_4)$, krystallisirt aus der heifsen Lösung des Dichlorphenols in concentrirtem Ammoniak in farblosen glänzenden Nadeln, aus verdünnten Lösungen in scheinbar rhombischen Täfelchen. Es verliert an der Luft Ammoniak und färbt sich leicht röthlich. Das *Kalisalz* bildet feine farblose rhombische Tafeln, die am Lichte, namentlich feucht, leicht grauviolett werden; es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schon bei 70° dunstet daraus merklich die freie Säure ab. Das *Silbersalz* fällt als gelblicher amorpher, auch im Dunkeln sich rasch schwärzender Niederschlag. Das *Bleisalz* (vermuthlich basisch : $\Theta_6H_3Cl_2\Theta \cdot Pb \cdot \Theta H$) fällt aus der Lösung des Ammoniaksalzes als weifser amorpher Niederschlag. Der *Aethyläther*, $\Theta_6H_3Cl_2\Theta\Theta_2H_5$, bildet sich beim Kochen des Kalisalzes mit Jodäthyl; durch Fällen mit Wasser und

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 386.

Dichlorphenol.

Rectificiren erhält man ihn als ein bei 226 bis 227° siedendes farbloses Oel, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnifs löslich. — Das durch Eintragen des Bichlorphenols in rauchende Salpetersäure, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol erhaltene *Nitrodichlorphenol* scheint mit dem von Laurent (1) aus der flüssigen Verbindung erhaltenen Nitroproducte identisch zu sein. Die schön gelben Krystallblättchen schmelzen bei 121 bis 122°; in Wasser ist es nur sehr wenig, aber mit intensiv gelber Farbe löslich, sublimirt schon bei 100° langsam, rasch erhitzt verpufft es. Das *Ammoniaksalz*, $Є_6H_2Cl_2(NΘ_2)Θ(NH_4)$, krystallisirt in tief orangerothen glänzenden sechsseitigen Nadeln, ist sublimirbar; eine Spur seines Staubes erregt heftiges Niefsen. Das *Natronsalz* bildet orangerothe, warzenförmig gruppirte Nadeln, das *Kalisalz* lange glänzende Nadeln, fast von der Farbe der Chromsäure. Das *Silbersalz* krystallisirt aus der Lösung in vielem kochendem Wasser in sehr dunkelrothen Nadelbüscheln. Das *Magnesia*- und das *Barytsalz* bilden seideglänzende, orangegelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das basische *Bleisalz*, $Є_6H_2Cl_2(NΘ_2)Θ . Pb . ΘH$, wird als orangefarbiger Niederschlag erhalten. Der *Aethyläther*, $Є_6H_2Cl_2(NΘ_2)ΘЄ_2H_5$, wird durch Eintragen von Dichlorphenoläther in rauchende Salpetersäure, Fällen mit Wasser und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol in grofsen, zolllangen, abgeplatteten, fast farblosen Prismen mit einem schwachen Stich in's Hellgelbe erhalten, die bei 29° schmelzen. — Durch Digestion von Nitrodichlorphenol mit Zinn und Salzsäure erhält man ein (frisch dargestellt) farbloses Zinndoppelsalz, welches nach Abscheidung des Zinns durch Schwefelwasserstoff *salzs. Amidodichlorphenol*, $Є_6H_2Cl_2(NH_2)(ΘH) . HCl$, in farblosen, am Lichte leicht sich röthenden Blättchen liefert, die in Wasser und Alko-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 540.

hol leicht löslich sind. Das daraus abgeschiedene *Amidodichlorphenol*, $C_6H_2Cl_2(NH_2)(OH)$, bildet seideglänzende weifse Kryställchen, die sich, namentlich feucht, sehr leicht zersetzen.

Kresol. S. Marasse (1) wies die Anwesenheit von Kresol (Kresylalkohol) im rheinischen Buchenholztheerkreosot nach. — Leitet man Kreosotdampf über erhitzten Zinkstaub, so erhält man Toluol und Anisol. Das Toluol kann aber nur durch die reducirende Wirkung des Zinkstaubs auf Kresol entstanden sein. Wird Kreosot mit concentrirter Salzsäure auf 150° erhitzt, so erhält man Chlormethyl, Brenzcatechin und Kresol; nach der Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat Brenzcatechin und Kresol. Dafs Kresol nicht schon früher nachgewiesen wurde, erklärt sich aus dem Umstand, dafs Kresol (Siedepunkt 203°) und Guajacol (Siedepunkt 200°) durch Fractionirung wohl nicht zu trennen sind. Die Anwesenheit des Kresols erklärt auch leicht die Bildung der gechlorten Chinone mit sieben Atomen Kohlenstoff [v. Gorup-Besanez (2)].

Xylenol. Die bekannte Methode zur Einführung von Sauerstoff in die aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Verwandlung in Sulfosäuren und Erhitzen dieser mit Kalihydrat haben etwa gleichzeitig E. Wroblevsky (3) und A. Wurtz auf Xylol angewendet. Obgleich Beide nicht näher die Quelle ihres Xylols anführen, darf wohl angenommen werden, dafs sie Steinkohlentheeröl war.

Wroblevsky vermischt die Lösung des xylolschwefels. Kali's mit 2 Mol. Kalihydrat, verdampft in einer Silberschale und erhitzt die trockene Masse in einem Kolben mittelst des Oelbades auf 300° eine Stunde lang. Durch verdünnte Salzsäure wird übersättigt und im Dampf-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 99; Zeitschr. Chem. 1868, 502. — (2) Jahresber. f. 1867, 683. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 232; Chem. Centr. 1868, 771; Bull. soc. chim. [2] X, 286.

Xylenol.

strom abdestillirt. Die ölartig übergehende Flüssigkeit $C_6H_3(CH_3)_2(OH)$, welche als *Xenol* bezeichnet wird, siedet bei 214°,2 (corr.), hat bei 22° ein specif. Gew. = 1,0233 und riecht wie Phenol. In Wasser ist es wenig löslich, leicht in Weingeist und Aether. Durch Eisenchlorid wird es schwach grünlich gefärbt.

Brom verwandelt es in *Tribromxenol*, $C_8H_7Br_3O$, das geldgelbe glänzende, bei 141° schmelzende Krystalle bildet.

Durch Behandlung von Xenol mit Natrium und Kohlensäure verwandelt es sich in *Xyletinsäure*, $C_9H_{10}O_3$, die durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden und durch einen Dampfstrom von beigemengtem Xenol befreit wird.

Die Xyletinsäure bildet weiße, bei 155° schmelzende Krystalle, die sich sublimiren lassen. In heißem Wasser ist sie leichter löslich als in kaltem; sie färbt Eisenchlorid violett.

Mit Baryum bildet sie Krystallnadeln $(C_9H_9O_3)_2Ba + H_2O$, die bei 150° ihr Krystallwasser verlieren. Das Kalksalz, $(C_9H_9O_3)_2Ca + 2H_2O$, bildet Krystallnadeln, die bei 150° ihr Krystallwasser (2 Mol.) verlieren.

Die Säure ist nach ihren Eigenschaften verschieden von den isomeren Säuren Phloretinsäure, Tropasäure und Melilotsäure.

A. Wurtz (1) machte über denselben Gegenstand folgende Mittheilung. Xylen (Xylol) von 139° Siedepunkt wurde mit dem zweifachen Volum gewöhnlicher Schwefelsäure in Sulfoxylensäure, diese in das Baryum-, und zuletzt in das Kaliumsalz verwandelt. Das Kaliumsalz mit dem doppelten Gewicht Kali geschmolzen lieferte das Xylenol, welches mit Salzsäure abgeschieden und in Aether gelöst bei 210° überging. Während des Winters erstarrte

(1) Compt. rend. LXVI, 1086; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 372; Zeitschr. Chem. 1868, 489; Chem. Centr. 1868, 769.

Xylenol. nun dieses und liefs sich durch Umkrystallisiren aus Aether, Abpressen der Krystalle und Destillation derselben das feste Xylenol rein darstellen. Die Mutterlauge lieferte, mit Wasser destillirt, einen flüssigen, in Wasser fast unlöslichen Körper, das flüssige Xylenol. a) Das feste *Xylenol* schmilzt bei 75°, siedet bei 213°,5. Das geschmolzene Xylenol erleidet beim Erstarren eine bedeutende Contraction; es hat ein specif. Gew. von 0,9709 bei 81°. Es löst sich reichlich in Aether und Alkohol, und stöfst in Temperaturen über dem Schmelzpunkt reichliche Dämpfe aus, die sich an den kälteren Theilen des Gefäfses verdichten. b) Das flüssige *Xylenol* ist eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,036 spec. Gew. bei 0° und 0,9700 bei 81° (Ausdehnungscoëfficient 0,000868), siedend bei 211°,5 (759,7 MM. Barometerstand), in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar. Es löst sich in geringer Menge in Wasser und löst selbst kleine Mengen dieser Flüssigkeit auf. Die Isomerie läfst sich folgendermafsen veranschaulichen :

$$\underset{\text{Xylol}}{C_6H_4\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}} \qquad \underset{\alpha\text{-Xylenol}}{C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CH_3\\OH\end{cases}} \qquad \underset{\beta\text{-Xylenol.}}{C_6H_3\begin{cases}CH_3\\OH\\CH_3\end{cases}}$$

Chinone. Tetrachlorchinon. J. Stenhouse (1) empfiehlt für die Darstellung von Chloranil aus Phenol, chlors. Kali und Salzsäure nach Hofmann folgende Verhältnisse. 3 Th. chlors. Kali's werden in 70 Th. siedendem Wasser gelöst und 1 Th. Phenol zugesetzt. Zu diesem Gemisch werden in einem irdenen Gefäfs 14 Th. Salzsäure von 1,16 specif. Gew. auf

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 208; Chem. Soc. J. [2] VI, 141; J. pr. Chem. CIV, 378; Zeitschr. Chem. 1868, 329; Chem. Centr. 1868, 457; Bull. soc. chim. [2] X, 268.

Tetrachlorchinon.

einmal zugesetzt und das Ganze gut umgerührt. Nach einigen Minuten trübt sich die klare bräunlich-rothe Flüssigkeit unter bedeutender Erhitzung, es entwickelt sich aufser Chlor ein unangenehm stechend riechender Dampf unter heftigem Aufbrausen, Chloranil und dreifach-gechlortes Chinon werden in gelben Blättchen, verunreinigt durch bedeutende Mengen eines dunkelrothen chlorhaltigen Oels, ausgeschieden. Wird dieses mittelst einer grofsen Menge siedenden Weingeistes ausgezogen, so bleibt das Chloranil ungelöst; doch wurden so nie mehr als 40 Th. Chloranil aus 100 Th. Phenol erhalten. Bessere Ausbeute erhält man auf folgendem Wege. Das Gemenge von Chloranil, dreifach-gechlortem Chinon und rothem Oel wird nach 12- bis 24stündigem Stehen auf einem Filtrirtuch gesammelt, durch Auspressen möglichst von Wasser befreit und mit seinem gleichen Gewicht Wasser und etwa dem halben Gewicht Jod in einen Kolben gebracht. Der Kolben wird mit einer Condensationsröhre versehen und Chlor eingeleitet, während er im Paraffinbad erwärmt wird. Der Chlorstrom wird so regulirt, dafs stets etwas Jod im Ueberschufs ist. Nach 10 bis 12 Stunden wird die Digestion unterbrochen und die Chlorjodlösung abdestillirt, zuletzt unter Durchleiten eines mäfsigen Chlorstroms. Der Rückstand wird nach dem Erkalten mit Wasser aufgekocht, die fast ölfreien gelben Blättchen mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, ausgeprefst und wiederholt mit wenig Weingeist ausgezogen, wodurch man leidlich reines Chloranil erhält. Das Product beträgt $^5/_4$ des angewendeten Phenols. — Andere Versuche, das rothe Oel und das Trichlorchinon in Chloranil überzuführen, ergaben nur ungenügende Resultate. — Zur Reinigung wird das Chloranil in 20 Th. heifsen Benzols gelöst, die Lösung filtrirt und Benzol abdestillirt, bis in der heifsen Lösung Krystallblättchen sich abzuscheiden beginnen; die Destillation wird dann unterbrochen, das Chloranil nach dem Erkalten in einem Tuche stark abgeprefst. Es ist nöthig, dafs das Benzol mittelst Schwefelsäure ge-

Tetrachlorchinon. reinigt sei, da sonst das Chloranil mit einer grofsen Menge schwarzer harziger Substanz verunreinigt wird. — Das rothe Oel bildet sich nicht aus Phenolsulfosäure, d. h. aus der Lösung des Phenols in dem gleichen Volum Schwefelsäure und viel Wasser; doch ist die Ausbeute an Chloranil nach diesem Verfahren geringer. — Löst man gleiche Theile Pikrinsäure und chlors. Kali in 30 Th. siedendem Wasser, so bildet sich eine beträchtliche Menge pikrins. Kali und der Zusatz von Salzsäure (7 Th.) bewirkt heftige Reaction; Chlorpikrin destillirt über und Chloranil bleibt in der Retorte zurück; doch erhält man so nur 12 pC. der berechneten Ausbeute. — Chloranil ist nur wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, Vierfach-Chlorkohlenstoff, Aether, Chloroform und Erdöl. — Bei der Darstellung des Chlorhydroanils nach Städeler (1) durch Einwirkung von wässeriger schwefliger Säure bilden sich aufser diesem noch andere Producte. Zur Darstellung des Chlorhydranils (Tetrachlorhydrochinons) wird am Besten fein gepulvertes reines Chloranil mit mäfsig concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwa $^1/_{10}$ seines Gewichts gewöhnlichem Phosphor 30 bis 40 Minuten lang digerirt, das Product mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und aus 5 Th. siedendem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene farblose glänzende Präparat ist noch mit Spuren von Phosphor verunreinigt, der an freier Luft leicht oxydirt wird, worauf die phosphorige Säure mit kaltem Wasser entfernt wird. Diese Verunreinigung kann auch durch Kochen mit wässerigem schwefels. Kupfer und Umkrystallisiren beseitigt werden. Amorphen Phosphor anzuwenden ist nicht rathsam. Auf diese Weise erhält man in Einer Operation die theoretische Menge reinen Chlorhydranils. Das Tetrachlorhydrochinon, $G_6Cl_4\Theta_2H_2$, ist fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Vierfach-Chlorkohlenstoff und Benzol, aber leicht löslich in

(1) Jahresber. f. 1849, 323.

Aether. Es löst sich in kohlens. Natron mit schön grüner Farbe, die sich jedoch rasch unter Abscheidung einiger grüner Nadeln in Braun umändert. Durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure oder besser mit Salpetersäure und Schwefelsäure wird wieder Chloranil gebildet, welches Verfahren zur Reinigung von rohem Chloranil angewendet werden kann. — Beim Durchleiten von schwefliger Säure durch siedendes Wasser, worin Chloranil suspendirt ist, bildet sich, wie bereits erwähnt, hauptsächlich Chlorhydranil, jedoch etwa 30 pC. des Chloranils werden zu anderen Producten umgewandelt. Nach Entfernung der Schwefelsäure durch kohlens. Bleioxyd und des gelösten Blei's durch Schwefelwasserstoff wurde eine in Wasser, Weingeist und Aether äufserst lösliche Substanz erhalten, welche aus letzterem Lösungsmittel in grofsen Prismen krystallisirte. Bei der Sublimation lieferte sie *Trichlorhydrochinon*, $G_6H_3Cl_3\Theta_2$. Durch Zusatz von salpeters. Silber zu einer warmen Lösung der Krystalle wurde ein weifser Niederschlag mit 50 pC. Silber erhalten, der ein Gemenge einer Silberverbindung mit Trichlorchinon zu sein scheint. Salpetersäure wirkte energisch auf Trichlorhydrochinon ein, es destillirte Chlorpikrin über und die Lösung setzte beim Erkalten gelbe Krystalle von Trichlorchinon ab. — Zur Darstellung von reinem Trichlorchinon empfiehlt sich hiernach folgendes Verfahren : Die bei der Darstellung des Chloranils erhaltene Masse wird drei- bis viermal mit kleinen Mengen siedenden Alkohols behandelt, um das rothe Oel zu beseitigen, und dann mit dem 6 fachen Gewicht desselben Lösungsmittels ausgezogen; die Flüssigkeit wird heifs filtrirt, das beim Erkalten auskrystallisirende, einen Theil des Chloranils enthaltende Trichlorchinon gesammelt und die abfiltrirte Flüssigkeit noch einmal mit dem ungelösten Theil aufgekocht. Um das Trichlorchinon von dem zurückgehaltenen Chloranil zu trennen, wird das Gemenge nach und nach zu siedender, mäfsig concentrirter Jodwasserstoffsäure gesetzt, die einige Stücke Phosphor enthält. Es bildet

Tetrachlorchinon.

Trichlorchinon.

Trichlorchinon.

sich so Chlorhydranil und Trichlorhydrochinon, welch' letzteres theils als Oel zu Boden sinkt, theils beim Erkalten auskrystallisirt. Diefs wird gesammelt, mit etwas kaltem Wasser gewaschen, mit Weingeist gekocht und vom Phosphor abfiltrirt. Die Lösung wird bei gelinder Hitze zur Trockne verdampft und zur Oxydation des Phosphors der Luft ausgesetzt. Die weifse krystallinische Masse wird dann gepulvert und bei 120 bis 130° sublimirt, wobei das Chlorhydranil im Rückstand bleibt. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus heifsem Wasser (10 Th.) wird das Trichlorhydrochinon völlig rein erhalten. Scheidet die wässerige Lösung nicht freiwillig Krystalle ab, so genügt der Zusatz einiger Krystalle oder Eintauchen in eine Kältemischung, um diese Abscheidung hervorzubringen. Das Trichlorhydrochinon löst sich bei 15° in 160 Th. Wasser. Da das Trichlorchinon durch Digeriren mit starker Salpetersäure unter Bildung von Chlorpikrin, Kohlensäure und salpetriger Säure zersetzt wird, löst man das Trichlorhydrochinon, behufs Umwandlung in Trichlorchinon, in heifsem, mit Schwefelsäure stark angesäuertem Wasser und setzt eine Lösung von saurem chroms. Kali zu, worauf das Trichlorchinon sich in krystallinischem Zustande ausscheidet. — Wird Trichlorchinon mit Brom einige Stunden lang in zugeschmolzener Glasröhre auf 120 bis 130° erhitzt, so entweicht beim Oeffnen Bromwasserstoffsäure und der Rückstand ist *Trichlormonobromchinon*, $\mathrm{C_6Cl_3BrO_2}$. Es ist nach dem Waschen mit Wasser sehr wenig löslich in heifsem Alkohol, aus dem es beim Erkalten in gelben Tafeln auskrystallisirt. — Durch Digeriren der eben beschriebenen Verbindung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bildet sich *Trichlormonobromhydrochinon* $\mathrm{C_6Cl_3BrH_2O_2}$. Es ist leicht löslich in Alkohol, woraus es in langen Prismen krystallisirt, und wird durch Kochen mit Salpetersäure leicht wieder in die Verbindung $\mathrm{C_6Cl_3BrO_2}$ umgewandelt.

Resorcin.

A. Oppenheim und G. Vogt berichten (1) im Anschlufs an einen Theil Ihrer Abhandlung über Allyl- und Propylenderivate (2) über eine neue Bildungsweise des Resorcins. Monochlorbenzol, aus Benzol dargestellt, wurde in monochlorbenzolsulfos. Kali übergeführt und dieses Salz mit Kalihydrat in verschiedenen Verhältnissen geschmolzen; die schmelzende Masse nahm eine schön kirschrothe Färbung an. Nimmt man von vorn herein nur wenig Kali und unterbricht die Operation in diesem Zeitpunkt, indem man die Schmelze in Wasser löst, mit Salzsäure neutralisirt und die Lösung mit Aether schüttelt, so erhält man darin gelöst ein chlorhaltiges Product, das jedoch kein Monochlorphenol zu sein scheint. Setzt man das Schmelzen fort, oder wendet von vorn herein gröfsere Mengen Kali an, so verschwindet die rothe Färbung wieder und man erhält nach obigem Verfahren aus der Schmelze eine chlorfreie Lösung, die beim Verdunsten säulen- oder plattenförmige farblose Krystalle liefert. Um dieselben rein zu erhalten, mufs man sie mit Benzol waschen, abpressen, destilliren und umkrystallisiren. Ihre Analyse ergab die Zusammensetzung des Bioxybenzols, $\mathrm{G_6H_4(\Theta H)_2}$, und zwar ist es *Resorcin*, wie diefs der Siedepunkt (270 bis 275°) und die violette Färbung mit Eisenchlorid darthut. Der Schmelzpunkt ist 104°. Sie behalten den Geruch des Phenols auch im reinen Zustand, sind von süfsem Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Um das Resorcin in möglichst grofsen Mengen zu erhalten, schmilzt man das sulfos. Salz mit dem doppelten Gewicht Kali, ohne das völlige Verschwinden der rothen Färbung abzuwarten. Zuweilen bleibt die erhaltene Lösung Monate lang syrupartig. Ein-

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 376; Chem. Centr. 1868, 891; Zeitschr. Chem. 1868, 722; Bull. soc. chim. [2] X, 221. — (2) Siehe S. 340.

Resorcin. mal bildeten sich etwa 2 MM. lange Krystalle, welche nach Rammelsberg's Bestimmung rhombische Prismen (p), mit einer auf die scharfen Kanten aufgesetzten Zuschärfung (q) zeigen. p : p = 118 bis 119°; q : q = 83 bis 84°; p : q = 112 bis 113°. Die Kante $\frac{p}{p}$ ist anscheinend rechtwinkelig gegen $\frac{q}{q}$, das System wahrscheinlich zweigliedrig. Diese Bildungsweise zeigt, dafs auch die Monochlorbenzolsulfosäure eine Paraverbindung ist.

Gechlorte Toluchinone. C. Graebe und E. Borgmann (1) haben aus dem Kresol durch Behandeln mit chlors. Kali ein Gemenge des zwei- und dreifach-gechlorten Chinons des Toluols, von Bichlortoluchinon, $C_6(CH_3)HCl_2O_2$, und Trichlortoluchinon, $C_6(CH_3)Cl_3O_2$, erhalten. Diese gleichen den gechlorten Chinonen sehr in ihren Eigenschaften, nur sind sie in Alkohol etwas löslicher. Durch schweflige Säure wird das letztere in Trichlorbioxytoluol, $C_6(CH_3)Cl_3(OH)_2$, übergeführt. Diese Verbindung ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in langen farblosen Nadeln. Aus dem Trichlortoluchinon bildet sich durch Kalilauge eine der Chloranilsäure ähnliche Säure.

Guajacol. Gorup-Besanez (2) stellte das der Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OCH_3\end{matrix}\right.$ entsprechende Guajacol durch Einführung von Methyl in das Molecul des Brenzcatechins dar. Brenzcatechin, Kalihydrat und methylschwefels. Kali in Röhren auf 170 bis 180° erhitzt lieferten eine ölige, mit weifsen Krystallen von neutralem schwefels. Kali durchsetzte Masse. Mit Wasser erwärmt, gewaschen und im Wasserstoffstrom getrocknet, begann das Oel bei 199° zu sieden und ging farblos über; es besafs alle Eigenschaften des Gua-

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 118; Bull. soc. chim. [2] X, 424. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 247; Zeitschr. Chem. 1868, 392.

jacols und gab mit alkoholischer Kalilauge das saure Salz $\left.\begin{matrix}C_7H_7OK \\ C_7H_8O\end{matrix}\right\} + H_2O$.

Guajacol.

Neuerdings von Biechele untersuchtes rheinisches Buchenholztheerkreosot bestand aus viel Kreosol mit wenig Guajacol, und nicht umgekehrt, wie eine frühere Sendung, so dafs also auch hier der Gehalt stets wechselt.

Orcin.

Orcin verbindet sich, nach V. de Luynes (1), mit Pikrinsäure direct zu Krystallen von der Zusammensetzung $C_7H_8O_2 . C_6H_3(NO_2)_3O$. Man erhitzt Pikrinsäure mit einer zur Lösung ungenügenden Menge von Wasser zum Sieden und trägt nach und nach Orcin ein, wodurch sich mehr und mehr von der ungelösten, zu einem Oel geschmolzenen Pikrinsäure auflöst, indem sich bei der Lösung jeden Stückchens Orcin eine rothe Wolke bildet. Wenn zuletzt alle Pikrinsäure gelöst ist (20 Grm. Pikrinsäure, 100 Grm. Wasser und 12 bis 14 Grm. krystallisirtes Orcin), so scheiden sich beim Abkühlen reichlich Krystalle aus, deren Farbe an die des doppelt-chroms. Kali's erinnert. Man läfst rasch abtropfen und trocknet im Vacuum, wobei die Krystalle gelb werden. Sie sind äufserst zerfliefslich, löslich in Alkohol und Aether; Benzol entzieht ihnen die Pikrinsäure und hinterläfst Orcin. Auf Platinblech erhitzt schmelzen sie und verbrennen mit stark leuchtender Flamme. Ihre wässerige Lösung färbt Seide wie Pikrinsäurelösung. — Aehnlich giebt Pyrogallussäure mit Pikrinsäure und Wasser eine Verbindung mit Pikrinsäure, die in breiten Blättchen krystallisirt und an der Luft leicht schwarz wird. — Mischt man wässerige Lösungen von Orcin nnd Nicotin, so setzen sich sofort hellrosa gefärbte Tröpfchen einen Verbindung von Orcin und Nicotin ab, die sich in einem Ueberschufs von Nicotin lösen. — Pyrogallussäure

(1) Compt. rend. LXVII, 656; J. pr. Chem. CV, 311; Zeitschr. Chem. 1868, 703.

Orcin. giebt unter denselben Umständen ein öliges Product, das sich an der Luft nach und nach bräunt. — Aethylenoxyd scheint sich mit Orcin nach Art der organischen Basen zu verbinden. Bringt man in eine mit gasförmigem Aethylenoxyd gefüllte Glasglocke ein Stückchen vorgängig geschmolzenen Orcins, so sieht man das Orcin unter reichlicher Absorption von Aethylenoxyd flüssig werden. 1 Grm. Orcin absorbirt über 400 CC. Aethylenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur. Bei vermindertem Druck giebt es das Gas nicht ab, in Berührung mit festem Kali jedoch fast völlig. — Wässerige Lösung von Orcin löst Rosanilin und nimmt hierbei die lebhafte Färbung an, die diese Base bei ihrer Lösung in Alkohol oder Säuren zeigt. — Setzt man überschüssiges Chlornatrium zu einer concentrirten Orcinlösung, so erstarrt die Flüssigkeit; der krystallinische Niederschlag enthält Orcin und Kochsalz, ist jedoch nur in Gegenwart von überschüssigem Kochsalz beständig. — Eine kochende wässerige Lösung von Orcin löst eine beträchtliche Menge Nitrobenzol.

Bezüglich der vom Orcin sich ableitenden Farbstoffe macht de Luynes (1) folgende Mittheilungen. — Zur Umwandlung des Orcins in Orceïn ist die gleichzeitige Gegenwart des Wassers, des Ammoniaks und des Sauerstoffs der Luft nöthig. Ohne Wasser tritt keine Färbung ein. Die krystallinische Verbindung von Orcin und Ammoniak hält sich, mit trockenem Sauerstoff abgesperrt, Monate lang; bringt man jedoch etwas Wasser hinzu, so tritt die Färbung nach einigen Stunden unter starker Sauerstoffabsorption ein. Statt des Sauerstoffs können auch oxydirende Substanzen angewandt werden. In eine weite Thermometerröhre wurde eine heifse wässerige Orcinlösung, Ammoniak und eine heifse wässerige Lösung des oxydirenden

(1) Compt. rend. LXVII, 239; Instit. 1868, 267; Chem. Centr. 1868, 988; Zeitschr. Chem. 1868, 700.

Orcin.

Körpers gebracht, auf 70° erhitzt und gleich oberhalb der Flüssigkeit zugeschmolzen; zum Vergleich wurden auch Röhren mit Wasser, Ammoniak und Orcin zugleich erhitzt. Uebermangans. Kali, doppelt-chroms. Kali und Ammoniak und Baryumhyperoxyd wurden unter Entstehung des Farbstoffs reducirt, welch letzterer häufig mit dem Oxyd zu einem Lack verbunden war. Mit doppelt-chroms. Kali oder Ammoniak färbt sich die Flüssigkeit zuerst lebhaft blau, wahrscheinlich unter Bildung von Fremy's (1) Chromoxyd-Ammoniaksalzen.

Ammoniakalischer Kupfervitriol wird langsam, aber vollständig zu Kupferoxydul reducirt, welches fast sämmtlichen Farbstoff fixirt. Eben so wird Arsensäure reducirt; arsenige Säure wirkt nicht. Die zum Vergleich erhitzten Röhren blieben stets farblos. Bringt man Orcin und Ammoniak unter eine Glocke mit Stickoxyd, so wird es absorbirt und es entsteht eine lebhaft gefärbte Masse. Ebenso tritt die Umwandlung ein, wenn statt des Ammoniaks Aethylaminlösung verwendet wird.

Zur Darstellung des Orceïns wurden je 10 bis 15 Grm. Orcin mit 500 Grm. Ammoniak im Kolben auf 45 bis 50° erhitzt, unter stetiger Erneuerung der Oberfläche und Ersatz des entweichenden Ammoniaks. Nach 8 Tagen ist die Flüssigkeit stark violett und klebrig; beim Filtriren läuft die violette Flüssigkeit durch und man erhält auf dem Filter einen Rückstand, der mit concentrirtem Ammoniak ausgewaschen wird, bis die zuerst rothe, dann blaue ablaufende Flüssigkeit fast farblos ist. Das ammoniakalische Filtrat liefert beim Verdampfen eine violette harzige Masse, wahrscheinlich das bisher als Orceïn bezeichnete Product. Der braune, in Ammoniak unlösliche Theil wird getrocknet, in siedendem Alkohol gelöst und die filtrirte carmoisinrothe Lösung im Wasserbad zur Hälfte verdampft. Beim

(1) Jahresber. f. 1858, 162.

Orcin. Abkühlen setzt ein Theil des Gelösten sich ab, der Rest kann durch successive Concentration der Mutterlaugen gewonnen werden. Die so erhaltene stickstoffhaltige Substanz hat das Ansehen eines bräunlichen Pulvers, besteht jedoch aus mikroscopischen farblosen Krystallen, die an der Oberfläche mit einer Spur einer bräunlichen Masse beschmutzt sind. Sie ist unlöslich in Wasser, Ammoniak und siedender Essigsäure, in Alkohol nur schwer löslich; die carmoisinrothe Lösung liefert beim Verdunsten die Krystalle. Kalilauge löst sie zu einer dunkelvioletten, concentrirte Schwefelsäure zu einer lebhaft blauen Flüssigkeit, aus welch letzterer Lösung auf Wasserzusatz unter Rothfärbung die Masse unverändert ausfällt. Es wurden auf 100 Th. Orcin 81 Th. des harzigen und 20 Th. des krystallisirten Productes erhalten; die Ausbeute scheint mit der Temperatur zu steigen.

Phloron. Mischt man, nach E. v. Gorup-Besanez und v. Rad (1), rheinisches Buchenholztheerkreosot jener Sorte, welche vorwiegend Kreosol enthält, mit der $1^1/_2$ fachen Gewichtsmenge Schwefelsäure, läfst das Gemisch, das alsbald dunkelrothe Färbung annimmt und sich verdickt, 24 Stunden stehen, und erwärmt alsdann mit dem 6 fachen Volum Wasser und der $1^1/_2$ fachen Gewichtsmenge Braunstein in einer Retorte allmälig und gelinde, so tritt alsbald unter starker Erhitzung und Gasentwickelung Reaction ein. Es destillirt eine gelbe Flüssigkeit, aus der sich bald gelbe Krystalle und erstarrte ölige Tröpfchen abscheiden, während sich das Kühlrohr mit gelben Nadeln erfüllt. Man sammelt die Krystalle und schüttelt das Destillat so lange mit Aether aus, als dieser sich noch gelb färbt. Durch Abdestilliren des Aethers erhält man nun noch Krystalle des Phlorons, die sammt den vorigen abgeprefst und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Das *Phloron*, $C_8H_8O_2$, stellt

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 560.

Phloron.

goldgelbe schiefe rhombische Säulen dar, entwickelt beim Erwärmen einen Augen und Schleimhäute angreifenden Geruch, sublimirt stärker erhitzt unzersetzt, ist aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig. In kaltem Wasser ist es wenig, in kochendem reichlich löslich, Alkohol und Aether lösen es ebenfalls sehr leicht. Die Lösungen färben die Haut intensiv braun. Verdünnte Salpetersäure löst es zu einer gelben Flüssigkeit, concentrirte Salzsäure löst es beim Kochen ebenfalls, aus der braunen Lösung scheiden sich beim Erkalten weifse Krystalle aus (Chlorhydrophloron), mit festem Kali liefert es eine grüne Masse, die durch schweflige Säure sofort entfärbt wird; Eisenchlorid endlich bewirkt eine gelbe Färbung. Es ist mit dem Phloron von Rommier und Bouilhon (1) identisch, das Sie aus Steinkohlentheerkreosot (195 bis 220°) nach der gleichen Behandlung erhielten. Auch aus den von 198 bis 200° übergehenden Parthieen (Kresol) wird Phloron erhalten. Ob das aus Buchenholztheerkreosot bei Behandlung mit chlors. Kali und Salzsäure erhaltene Tetrachlorkreoson ($\Theta_8H_4Cl_4\Theta_2$) mit dem Tetrachlorphloron identisch ist, kann noch nicht entschieden werden.

Pyrogallussäure.

Nach V. de Luynes und G. Esperandieu (2) läfst sich pyrogalluss. Ammoniak in krystallisirtem Zustand in der Art erhalten, dafs man Pyrogallussäure in Aether löst und die Flüssigkeit mit Ammoniakgas sättigt. Es scheidet sich ein weifses, sehr deutlich krystallisirtes Salz aus, welches eine Verbindung von Pyrogallussäure und Ammoniak nach der Formel $\Theta_6H_6\Theta_3 . NH_3$ ist.

Naphtochinone.

C. Gräbe (3) leitet die sauerstoffhaltigen Derivate des Naphtalins mit 10 Atom Kohlenstoff und Säurecharacter vom Chinon des Naphtalins, dem Naphtochinon ab :

(1) Jahresber. f. 1862, 322. — (2) Ann. chim. phys. [4] XII, 120; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 252. — (3) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 1; Zeitschr. Chem. 1868, 114; Bull. soc. chim. [2] X, 421.

Naphtochinone.

$\Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right>$ Chinon. $\Theta_{10}H_6\left\{\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right>$ Naphtochinon.

Die beiden bekannten Säurechloride entsprechen den gechlorten Chinonen :

$\Theta_{10}H_4Cl_2\left\{\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right>$ Chloroxynaphtalinchlorid, Bichlornaphtochinon.

$\Theta_{10}Cl_6\left\{\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right>$ Perchloroxynaphtalinchlorid, Perchlornaphtochinon.

Von diesen leiten sich die Laurent'schen Säuren ab :

$\Theta_{10}H_4Cl\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\\Theta H\end{matrix}\right.$ Chloroxynaphtalinsäure, Chloroxynaphtochinon.

$\Theta_{10}Cl_5\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\\Theta H\end{matrix}\right.$ Perchloroxynaphtalinsäure, Perchloroxynaphtochinon.

Daran reiht sich die Säure von Martius und Griefs (1) $\Theta_{10}H_5\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\\Theta H\end{matrix}\right.$ als Oxynaphtochinon.

Zur Darstellung des Bichlornaphtochinons wird ein Gemenge von Naphtalingelb (2) (einem im Handel vorkommenden Natron- oder Kalksalz des Binitronaphtylalkohols) mit dem 3-4fachen Gewicht chlorsaurem Kali in rohe Salzsäure, die mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, nach und nach eingetragen. Man erwärmt und wenn alles Naphtalingelb hineingegeben ist, fügt man noch so lange portionenweise chlors. Kali hinzu, bis das zuerst entstandene gelbrothe Oel sich in gelbe Krystalle verwandelt hat. Diese werden abfiltrirt, mit heifsem Wasser (3) ausgewaschen und durch Behandeln mit kaltem Alkohol von öligen Beimengungen befreit. Durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol erhält man goldgelbe Nadeln, seltener Blättchen des *Bichlornaphtochinons*

(1) Jahresber. f. 1865, 568. — (2) Jahresber. f. 1867, 720. — (3) Aus dem Waschwasser scheiden sich beim Erkalten farblose oder schwach gelbliche Krystalle aus, ein Gemenge von Phtalsäure und gechlorten Phtalsäuren.

Naphto-chinone.

$C_{10}H_4Cl_2O_2$, unlöslich in Wasser, wenig in kaltem Alkohol oder Aether, ziemlich reichlich in heifsem Alkohol. Kalte Natronlauge greift die Verbindung nur langsam an; in kochender löst sie sich leicht mit carmoisinrother Farbe, indem chloroxynaphtalins. Natron entsteht. Sie schmilzt bei 189°, beginnt aber schon unterhalb des Schmelzpunktes in langen gelben Nadeln, zuweilen auch in Blättchen zu sublimiren. Bei der Reduction giebt das Bichlornaphtochinon das Bichlorbioxynaphtalin:

$$C_{10}H_4Cl_2\begin{cases}O\\O\end{cases}\!\!> + H_2 = C_{10}H_4Cl_2\begin{cases}OH\\OH\end{cases}.$$

Durch schweflige Säure gelingt diese Reaction nur beim Erhitzen auf 130° bis 140° in zugeschmolzenen Röhren.

Mit Zinn und Salzsäure wird die Verbindung sehr leicht reducirt, doch wird gleichzeitig ein Theil des Chlors durch Wasserstoff ersetzt. Durch Jodwasserstoffsäure läfst sich leicht *Bichlorbioxynaphtalin* erhalten. Man erwärmt das Bichlornaphtochinon mit wässeriger Jodwasserstoffsäure und einem Stück gewöhnlichen Phosphors im Wasserbad, bis die gelben Krystalle sich in farblose verwandelt haben. Die entstandene Verbindung wird auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und vom Phosphor abfiltrirt. Beim Verdunsten des Alkohols oder durch Ausfällen mit Wasser erhält man farblose Säulen, die sich in feuchtem Zustand an der Luft rasch röthlich färben. Das Bichlorbioxynaphtalin ist in kaltem Wasser gar nicht, in heifsem nur wenig löslich. Beim Erkalten der heifsen wässerigen Lösung scheidet es sich in schwach röthlichen Nadeln aus. Alkohol und Aether lösen es reichlich. Es schmilzt bei 135 bis 140°, bräunt sich und zersetzt sich theilweise beim Erhitzen. In Alkalien löst es sich mit grofser Leichtigkeit zu einer Anfangs farblosen Lösung, die an der Luft bald die Färbung der chloroxynaphtalinsauren Salze annimmt. Durch Eisenchlorid wird es wieder in Bichlornaphtochinon übergeführt.

Naphtochinone.

Erwärmt man das Bichlorbioxynaphtalin mit Chloracetyl kurze Zeit im Wasserbade, so entweicht beim Oeffnen der Röhren Salzsäure und es sind farblose Säulen oder Nadeln von *Bichlorbiacetoxylnaphtalin* $\mathrm{C_{10}H_4Cl_2(OC_2H_3O)_2}$ abgeschieden. Durch Waschen mit Wasser, Behandeln mit kalter Natronlauge und Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in langen, farblosen, seideglänzenden Nadeln. Sie schmelzen bei 236° und sublimiren in langen Säulen. In Wasser ist das Bichlorbiacetoxylnaphtalin unlöslich, wenig löslich in kaltem Alkohol, reichlich in heifsem Alkohol und Aether. Kalilauge greift es selbst beim Kochen nicht an; durch Eisenchlorid wird es nicht oxydirt.

Beim Erwärmen von Bichlornaphtochinon mit Phosphorchlorid in einem offenen Gefäfse sublimiren beide Körper ohne Einwirkung. Erhitzt man 1 Mol. Bichlornaphtochinon und 2 Mol. Phosphorchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 180 bis 200°, bis die gelben Krystalle verschwunden sind, so entweichen beim Oeffnen Ströme von Salzsäure. Der Röhreninhalt, theils fest, theils flüssig, wird durch Destillation von Phosphoroxychlorid befreit, dann mit Wasser und Natronlauge gewaschen. Bei der Destillation geht hierauf über dem Siedepunkt des Quecksilbers, ein schwach gelblich gefärbtes Oel, *Pentachlornaphtalin*, $\mathrm{C_{10}H_3Cl_5}$, über, das in der Vorlage erstarrt:

$$\mathrm{C_{10}H_4Cl_2O_2 + 2\,PCl_5 = C_{10}H_3Cl_5 + ClH + 2\,POCl_3}.$$

Das Pentachlornaphtalin wird durch Umkrystallisiren aus heifsem Alkohol in farblosen Nadeln erhalten. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem, reichlicher in heifsem Alkohol und leicht in Aether. Es schmilzt bei 168°,5, läfst sich bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln sublimiren; bei stärkerem Erhitzen destillirt es unverändert. Durch Alkalien wird es nicht angegriffen. Oxydirende Substanzen verwandeln es, wie weiter unten angegeben, in Tetrachlorphtalsäure. — Bichlornaphtochinon löst sich sowohl in neutralem, wie in saurem schwefligsaurem Kali bei

Naphtochinone.

gelindem Erwärmen auf. Beim Erkalten krystallisirt aus der Lösung ein *Sulfosalz* in grofsen, meist etwas bräunlich oder gelblich gefärbten Octaëdern, die durch Umkrystallisiren aus Wasser rein und farblos erhalten werden. Das Salz wird durch Chlorbaryum in der Kälte nicht gefällt. Es hat die Zusammensetzung $\mathrm{C_{10}H_4}\begin{cases}\mathrm{OH}\\ \mathrm{O\,.\,SO_3K}\\ \mathrm{(SO_3K)_2}\end{cases} + 2\,\mathrm{H_2O}$; bei 100^0 verliert es 1 H_2O. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, in heifsem mehr, als in kaltem; Alkohol löst es nicht. Beim Kochen mit Chlorbaryum scheidet sich schwefelsaurer Baryt aus und die Lösung färbt sich gelb. Durch essigsaures Blei entsteht keine Fällung, durch basischessigsaures Blei ein weifser, in Essigsäure löslicher Niederschlag. Die Bildung des Sulfosalzes aus Bichlornaphtochinon erfolgt nach der Gleichung :

$$\mathrm{C_{10}H_4}\begin{cases}\mathrm{O_2}\\ \mathrm{Cl_2}\end{cases} + 3\,\mathrm{H(SO_3K)} = \mathrm{C_{10}H_4}\begin{cases}\mathrm{OH}\\ \mathrm{O\,.\,SO_3K}\\ \mathrm{(SO_3K)_2}\end{cases} + 2\,\mathrm{HCl}$$

Das *Natronsalz* wird analog erhalten, doch ist es in Wasser leichter löslich und krystallisirt weniger gut, in unausgebildeten harten Tafeln $\mathrm{C_{10}H_4}\begin{cases}\mathrm{OH}\\ \mathrm{O\,.\,SO_3Na}\\ \mathrm{(SO_3Na)_2}\end{cases} + 3\,\mathrm{H_2O}$.

Beide zersetzen sich beim Erhitzen über 100^0. Durch Kalilauge wird das Kalisalz in *oxynaphtochinonsulfosaures Kali* verwandelt :

$$\mathrm{C_{10}H_4}\begin{cases}\mathrm{OH}\\ \mathrm{O\,.\,SO_3K}\\ \mathrm{(SO_3K)_2}\end{cases} + \mathrm{KOH} = \mathrm{C_{10}H_4}\begin{cases}\mathrm{O_2}\\ \mathrm{OK}\\ \mathrm{SO_3K}\end{cases} + 2\,\mathrm{(HSO_3K)}.$$

Der so erhaltene gelbrothe Niederschlag ist wegen seiner Leichtlöslichkeit in Wasser schwer von der überschüssigen Kalilauge und vom schwefligsauren Kali zu befreien. Er ist in stark alkalischer Flüssigkeit wenig löslich, in Alkohol unlöslich. Beim Erkalten der heifs gesättigten wässerigen Lösung erhält man es in gelbrothen, mikroscopischen, sichelförmigen Nadeln. Chlorbaryum bringt in der

Naphtochinone.

Lösung des Barytsalzes eine gelbe, in Wasser schwer lösliche Fällung hervor. Der durch Chlorcalcium entstehende gelbe Niederschlag ist löslicher. Essigs. Blei erzeugt einen gelben, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Durch Zinn und Salzsäure wird die farblose Hydroverbindung erhalten.

Die *Chloroxynaphtalinsäure* durch Einwirkung von Alkalien auf Bichlornaphtochinon dargestellt, ist mit der nach dem Verfahren von Laurent (1), sowie von P. und E. Depouilly (2) dargestellten identisch. Man übergiefst das Bichlornaphtochinon mit etwas Alkohol und giebt concentrirte Kalilauge hinzu. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei kirschrother Nadeln. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die *Chloroxynaphtalinsäure* $\text{\ThetaC}_{10}H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta_2\\ Cl\end{matrix}\right.$ als gelber, bei 200° schmelzender Niederschlag aus. Das Kalisalz bildet kirschrothe Nadeln, in heifsem Wasser leicht, in kaltem wenig löslich. Das *Barytsalz* fällt als gelber krystallinischer Niederschlag beim Versetzen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum. Aus der heifs gesättigten wässerigen Lösung scheidet es sich in seideglänzenden gelben Nadeln $\Theta_{10}H_4Cl\Theta_2 . \Theta Ba + H_2\Theta$ ab, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. Das *Kalksalz*, eben so erhalten, bildet ebenfalls gelbe Nadeln, die jedoch in Wasser leichter löslich sind. Die mit essigsaurem Blei und salpetersaurem Silber als kirschrothe Niederschläge erhaltenen Salze sind nicht zu unterscheiden. Chloroxynaphtalinsäure, in Röhren mit 3 Mol. PCl_5 erhitzt, liefert Pentachlornaphtalin, Phosphoroxychlorid und Salzsäure. Behandelt man die Chloroxynaphtalinsäure in wässeriger oder alkalischer Lösung mit Natrium, so treten die schon von Strecker (3) beobach-

(1) Ann. chim. phys. [2] LXXIV, 26. — (2) Jahresber. f. 1865, 399. — (3) Ann. Chem. Pharm. LXXV, 17.

Naphto-chinone.

teten Reductionserscheinungen auf. Die entstandene Hydroverbindung konnte jedoch nicht rein erhalten werden, da sie sich sehr rasch wieder oxydirt. Eben so wenig gelang diefs bei Behandlung mit Jodwasserstoff und Phosphor oder mit Zinn und Salzsäure. Durch Erhitzen von Chloroxynaphtalinsäure mit Natronkalk bis zur Rothgluth erhält man Benzol, wobei sich wahrscheinlich zuerst Phtalsäure bildet. Durch Erhitzen von chloroxynaphtalinsaurem Kali wird *Phtalsäureanhydrid* erhalten:

$$C_{10}H_4\begin{cases}Cl\\ OK\\ O_2\end{cases} = C_6H_4(CO)_2O + KCl + C_2.$$

Das *Pentachlornaphtalin* ist gegen Oxydationsmittel viel beständiger als Naphtalin. Chromsaures Kali und Schwefelsäure oder kochende Salpetersäure von 1,35 spec. Gew. greifen es nicht an; durch rauchende Salpetersäure wird es nach und nach in eine chlorhaltige Säure verwandelt. Diese bildet sich leichter durch Erhitzen mit Salpetersäure von 1,15 bis 1,2 spec. Gew. in Röhren auf 180 bis 200°, bis sich das Pentachlornaphtalin in Krystallblättchen verwandelt hat. Beim Oeffnen entweicht Kohlensäure und Stickoxyd. Die Säure wird entweder durch Umkrystallisiren aus Wasser farblos erhalten, oder kann durch Sublimiren gereinigt werden, wobei sie sich in das Anhydrid verwandelt, welches durch Kochen mit Wasser wieder die Säure liefert. Etwas Säure ist stets auch in der benutzten Salpetersäure gelöst. Die Säure ist *Tetrachlorphtalsäure*, $C_8Cl_4H_2O_4$, nach Aussehen und Verhalten (Anhydridbildung) zur Phtalsäure gehörig. Sie reagirt stark sauer, löst sich leicht in heifsem, wenig in kaltem Wasser. Bei raschem Erkalten der heifs gesättigten Lösung scheidet sie sich in farblosen Blättchen aus; bei langsamem Krystallisiren erhält man sie in harten dicken Tafeln. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 250° und verwandelt sich unter Wasserabgabe in das *Anhydrid*, $C_6Cl_4\begin{Bmatrix}CO\\ CO\end{Bmatrix}O$, das dem

Naphto-chinone.

Phtalsäureanhydrid in jeder Hinsicht gleicht. Durch Sublimation erhält man es farblosen glänzenden Prismen oder federartig vereinigten Nadeln. Es schmilzt bei 245°. In kaltem Wasser löst es sich nicht, in kochendem langsam unter Bildung von Tetrachlorphtalsäure. Aether löst es schwierig, ohne es zu verändern. Alkalische Lösungen führen es rasch in *tetrachlorphtalsaure Salze* über. Das tetrachlorphtalsaure Ammoniak entsteht durch Auflösen der Säure in Ammoniak, ist in Wasser leicht löslich und liefert über Schwefelsäure das in Blättchen krystallisirende saure Salz. Das Bleisalz fällt aus dem neutralen Ammoniaksalz durch essigsaures Blei als weifses krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Essigsäure.

Durch diese Untersuchung wird die Formel des Naphtalins $Є_6H_4 . Є_4H_4$ oder:

```
      H     H
      Є     Є
    ╱   ╲ ╱   ╲
 HЄ      Є      ЄH
  |      ||     |
 HЄ      Є      ЄH
    ╲   ╱ ╲   ╱
      Є     Є
      H     H
```

und ihre Beziehung zur Phtalsäure

```
       H
       Є
     ╱   ╲
  HЄ       Є—ЄΘΘH
   |       ||
  HЄ       Є—ЄΘΘH
     ╲   ╱
       Є
       H
```

aufs neue bestätigt. Bezüglich der näheren Ausführungen und der Betrachtungen über Isomerieen verweisen wir auf die Abhandlung und erwähnen nur noch, dafs hiernach die Phtalsäure in die Ortho-, die Isophtalsäure in die Meta- und die Terephtalsäure in die Parareihe gehört:

Orthoreihe:	*Metareihe:*	*Parareihe:*
Hydrochinon.	Brenzcatechin.	Resorcin.
Oxybenzoësäure.	Salicylsäure.	Paraoxybenzoësäure.
Phtalsäure.	Isophtalsäure.	Terephtalsäure.

Anthracenderivate. Alizarin.

C. Gräbe und C. Liebermann (1) haben durch Erhitzen von Alizarin mit Zinkstaub *Anthracen* erhalten und geben hiernach ersterem die Formel $C_{14}H_8O_4$. Zu derselben Formel war inzwischen Strecker (2) schon einige Jahre früher durch neue Analysen des Alizarins gelangt. Gräbe und Liebermann betrachten hiernach das Alizarin als ein Hydroxylderivat des Chinons der Anthracenreihe und geben ihm die Constitutionsformel $C_{14}H_6\left\{\begin{matrix}(OH)_2\\O_2\end{matrix}\right.$, wonach es Bioxyanthrachinon genannt wird.

A. Strecker (3) beschreibt ferner einige Nitroproducte, welche Er aus Alizarin darstellte, wodurch die Formel des Alizarins mit 14 At. Kohlenstoff weiter bestätigt wird. Das Alizarin löst sich in kalter rauchender Salpetersäure reichlich und nach kurzer Zeit scheidet sich ein gelber krystallinischer Körper ab. Es ist diefs wahrscheinlich ein Nitroalizarin, das leicht veränderlich ist. In warmem Wasser löst es sich auf, aber nach kurzem Kochen scheidet sich, unter Entwickelung von Stickoxydgas, ein glänzend rothes krystallinisches Pulver von *Nitrooxyalizarin* $C_{14}H_7(NO_2)O_5$ ab. Es läfst sich durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder heifsem Aether reinigen. In Kalilauge löst es sich, wie das Purpurin, mit johannisbeerrother Farbe und auch in kochender Alaunlösung ist es mit hellrother Farbe löslich. Das *Kalisalz* $C_{14}H_5K_2(NO_2)O_5$ wurde durch Fällen der alkoholischen Lösung des Körpers mit weingeistiger Kalilauge in dunkel braunrothen Flocken erhalten. Strecker giebt dem Purpurin die Formel $C_{14}H_8O_5$, wonach es Oxyalizarin ist und das erwähnte Nitroproduct als Nitropurpurin bezeichnet werden könnte.

Purpurin.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 49; Zeitschr. Chem. 1868, 279; Chem. Centr. 1868, 948. — (2) Kurzes Lehrb. d. Chemie I, 816 (1866). — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 263; Chem. Centr. 1868, 950.

Chrysophansäure.

C. Gräbe und C. Liebermann (1) haben auch gezeigt, daſs das *Purpurin* und die *Chrysophansäure* der Anthracengruppe angehören, insofern sie bei der Destillation über Zinkstaub Anthracen liefern. Für das Purpurin nehmen sie die obige von Strecker gegebene Formel an. Gerhardt's Formel der Chrysophansäure $G_{14}H_{10}\Theta_4$ zufolge wäre sie ein Tetraoxyanthracen, was Gräbe und Liebermann nicht für wahrscheinlich halten. Sie glauben daher die Formel $G_{14}H_8\Theta_4$ vorschlagen zu müssen, wonach die Chrysophansäure dem Alizarin isomer wäre. Die Chrysamminsäure, welche auch aus Chrysophansäure durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht, wird als *Tetranitrobioxyanthrachinon* aufgefaſst, $G_{14}H_2(N\Theta_2)_4\left\{\begin{matrix}(\Theta H)_2\\ \Theta_2\end{matrix}\right.$, womit die Thatsache übereinstimmt, daſs Aloïn bei dem Erhitzen mit Zinkstaub ebenfalls Anthracen liefert. Das Gentianin und das Euxanthon gaben bei der Behandlung mit Zinkstaub kein Anthracen.

Aldehyde. Dichloraldehyd.

E. Paterno (2) stellte den zweifach gechlorten Aldehyd dar. Ein Gemenge von Dichloracetal wird mit der 4-6fachen Menge Schwefelsäure destillirt, am besten in einem Oelbade bei 130°. Man sammelt das Product in einer gut gekühlten Vorlage; durch mehrmalige Rectification erhält man den bei 88 bis 90° siedenden *Dichloraldehyd* $GCl_2H . G\Theta H$ (isomer mit Chloracetylchlorid $GClH_2 . G\Theta Cl$):

$$GCl_2H.GH\left\{\begin{matrix}\Theta G_2H_5\\ \Theta G_2H_5\end{matrix}\right. + 2\,S\Theta_2\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ \Theta H\end{matrix}\right. = 2\,S\Theta_2\left\{\begin{matrix}\Theta G_2H_5\\ \Theta H\end{matrix}\right. + GCl_2H . G\Theta H + H_2\Theta.$$

Frisch dargestellt ist der Dichloraldehyd eine leicht bewegliche Flüssigkeit, schwerer als Wasser, darin löslich. In

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 104; Chem. Centr. 1868, 951; Zeitschr. Chem. 1868, 503. — (2) Compt. rend. LXVII, 456; Zeitschr. Chem. 1868, 667; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 371; J. pr. Chem. CIV, 313.

zugeschmolzenen Röhren hielt er sich unverändert; in einer Flasche aufbewahrt, wurde er dick und verwandelte sich endlich in eine weiße feste amorphe Masse. Diese Modification, die dem unlöslichen Chloral entspricht, ging durch Destillation bei etwa 120° wieder in flüssigen, zweifach gechlorten Aldehyd über.

Dichloraldehyd.

Die Dampfdichte wurde bei 133° zu 3,7 gefunden.

Dichloracetal.

E. Paterno (1) theilt mit, daſs Zinkäthyl zwar bei gewöhnlicher Temperatur auf Dichloracetal nicht einwirkt, daſs jedoch, wenn man die Mischung beider in einem Rückfluſsapparat gegen 140° erhitzt, regelmäſsige Gasentwickelung eintritt, während man als Rückstand ein Gemenge von Aether, Zinkoxyd und Zinkchlorid erhält. Leitet man das Gas durch eine stark gekühlte Röhre und zuletzt über Brom, so verdichtet sich einerseits Aethylchlorid, andererseits entsteht eine Bromverbindung, die zwischen 132° und 140° siedet. Die Brombestimmung deutet auf ein Gemenge von Aethylen- und Propylenbromid. Man hat also :

$$2\left(\mathrm{CHCl_2.CH}\begin{Bmatrix}\mathrm{OC_2H_5}\\ \mathrm{OC_2H_5}\end{Bmatrix}\right) + 3\,\mathrm{Zn}\begin{Bmatrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{Bmatrix}$$

$$= 2\left(\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\Big\}\mathrm{O}\right) + 2\,\mathrm{C_2H_5.Cl} + 4\,\mathrm{C_2H_4} + 2\,\mathrm{ZnO} + \mathrm{ZnCl_2}.$$

Aethylen und die nicht absorbirten Gase sind jedoch Producte secundärer Einwirkungen.

Trichloracetal.

E. Paterno (2) wies auch das Trichloracetal als Product der Einwirkung des Chlors auf Alkohol nach. Man erhält es zugleich mit Bichloracetal, wenn man Chlor auf 80grädigen Alkohol einwirken läſst. Auf Wasserzusatz erhält man ein zu Boden sinkendes Oel, das mit Kali gewaschen und dann destillirt wird. Die über 185° übergehenden Theile enthalten das Trichloracetal. Zur Isolirung destillirt man diese Theile in einem Strome von Was-

(1) Compt. rend. LXVII, 458; Zeitschr. Chem. 1868, 668; Ann. Chem. Pharm. CL, 184. — (2) Compt. rend. LXVII, 765; Zeitschr. Chem. 1868, 733; Ann. Chem. Pharm. CL, 253; J. pr. Chem. CVI, 64.

Trichloracetal.

serdampf, fängt sorgfältig das letzte Viertel besonders auf, destillirt diefs von Neuem eben so und erhält so nach mehrmaliger Wiederholung eine mit den Wasserdämpfen übergehende Substanz, die sofort in der Vorlage erstarrt. Abgeprefst, destillirt und umkrystallisirt aus Alkohol und Aether stellt diese Substanz das reine *Trichloracetal* dar. Aus 5 Kilogrm. Alkohol wurden kaum 10 Grm. Trichloracetal erhalten, dagegen fast 1 Kilogrm. Dichloracetal. Das Trichloracetal krystallisirt in dünnen glänzenden Nadeln, die dem Caffeïn ähnlich sehen; es schmilzt bei 72° und siedet unter geringer Zersetzung bei 230°. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether. Erhitzt man Trichloracetal mit Schwefelsäure, so erhält man bei der Destillation eine Flüssigkeit, die alle Eigenschaften des Chlorals zeigt.

Es erklärt diefs die Entstehung des Chlorals bei der Behandlung von Weingeist mit Chlorgas. Zunächst entsteht hierbei *Aldehyd*, der sich mit Weingeist zu *Acetal* verbindet; das Acetal wird später in gechlorte Acetale, zuletzt in *3fach gechlortes Acetal* verwandelt, welches durch Salzsäure in Aethylchlorid und *Chloral* zersetzt wird. Folgende Gleichungen stellen diese Verwandlungen dar:

$C_2H_6O + 2\,Cl$	$= 2\,HCl +$	C_2H_4O	Aldehyd
$C_2H_4O + 2\,C_2H_6O$	$= H_2O +$	$C_2H_4(OC_2H_5)_2$	Acetal
$C_2H_4(OC_2H_5)_2 + 6\,Cl$	$= 3\,HCl +$	$C_2HCl_3(OC_2H_5)_2$	Trichloracetal
$C_2HCl_3(OC_2H_5)_2 + 2\,HCl$	$= H_2O + 2\,C_2H_5Cl +$	C_2HCl_3O	Chloral.

Benzoëaldehyd.

A. Claus (1) bestreitet die Angabe von Limpricht und Schwanert (2), wonach ihr Toluylenalkohol identisch sei mit dem von Church (3) und Claus (4) aus Bittermandelöl und von Hermann (5) aus Benzoësäure mit Natriumamalgam erhaltenen Körper, sowie mit Zinin's (6) Hydrobenzoïn. Der von Church, Hermann

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 127. — (2) Jahresber. f. 1867, 675. — (3) Jahresber. f. 1863, 337. — (4) Jahresber. f. 1866, 358. — (5) Jahresber. f. 1864, 346. — (6) Jahresber. f. 1862, 265; f. 1866, 334.

Benzoë-aldehyd.

und Claus erhaltene Körper sei *Oxybenzyläther*, ein Uebergangsproduct zwischen Aldehyd und Alkohol, und entstehe nach der Gleichung :

$$2\left(\begin{array}{l}C_6H_5\\ |\\ COH\end{array}\right) + H_2 = \begin{array}{r}C_6H_5 . CH(OH)\\ C_6H_5 . CH_2\end{array}\Big\}O.$$

Dafür spricht namentlich der Umstand, daſs man aus Bittermandelöl mit überschüssigem Natriumamalgam bei genügender Wassermenge fast nur Benzylalkohol erhält, und daſs der erwähnte Körper durch Natriumamalgam in Benzylalkohol übergeführt wird, ferner daſs derselbe durch Chromsäure schon in der Kälte wieder in Bittermandelöl übergeführt wird. — Dieser Oxybenzyläther scheint seinem Verhalten gegen Salpetersäure nach mit Zinin's Hydrobenzoïn nur isomer zu sein. — Auch das Pinakon $C_6H_{14}O_2$ hält Claus für ein entsprechendes intermediäres Glied zwischen Aceton und Isopropylalkohol.

Chlorobenzil.

N. Zinin (1) theilt mit, daſs *Chlorobenzil*, $C_{14}H_{10}OCl_2$ durch Reductionsmittel, z. B. in alkoholischer Lösung durch Zink und Salzsäure, in *Desoxybenzoïn* übergeführt wird :

$$C_{14}H_{10}OCl_2 + 2 H_2 = C_{14}H_{12}O + 2 HCl.$$

Das so erhaltene Product ist fast rein. In derselben Richtung wirkt Zinn leicht auf Chlorobenzil in essigs. Lösung. Erhitzt man Chlorobenzil mit Wasser auf 180°, so zerlegt es sich vollständig in Benzil und Salzsäure :

$$C_{14}H_{10}OCl_2 + H_2O = C_{14}H_{10}O_2 + 2 HCl.$$

Beim Erhitzen mit Fünffach-Chlorphosphor auf 200° giebt es ein Tetrachlorid, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{14}H_{10}Cl_4$ entspricht. Dieser Körper ist in Aether und Weingeist schwer löslich, unlöslich in Wasser. Durch

(1) Compt. rend. LXVII, 720; zum Theil auch Petersb. Acad. Bull. XIII, 32; Zeitschr. Chem. 1868, 504, 718; Chem. Centr. 1868, 1118.

Chlorobenzil. Salpetersäure wird er schwer angegriffen. In kochender weingeistiger Lösung wird er durch Natriumamalgam in *Tolan* (1) $C_{14}H_{10}$ verwandelt, ohne dafs Nebenproducte entstehen.

Wird das durch Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Desoxybenzoïn erhaltene ölartige Product ($C_{14}H_{11}Cl$), das nach der Gleichung :

$$C_{14}H_{12}O + PCl_5 = C_{14}H_{11}Cl + POCl_3 + HCl$$

entsteht, mit Natriumamalgam (und Weingeist ?) zusammengebracht, so erhält man *Stilben* :

$$C_{14}H_{11}Cl + 2H = C_{14}H_{12} + HCl.$$

Bei dem Erhitzen (oder der Destillation) mit Kalihydrat erhält man *Tolan* :

$$C_{14}H_{11}Cl + KHO = C_{14}H_{10} + KCl + H_2O.$$

Salicylaldehyd. Zur Einführung von Natrium an die Stelle von Wasserstoff in nicht saure Verbindungen (alkoholisches Hydroxyl) wendet W. H. Perkin (2) Aethernatron an. Man löst Natrium in seinem 20-30fachen Gewicht von wasserfreiem Weingeist und setzt zur heifsen Lösung die äquivalente Menge salicyliger Säure, worauf sogleich die Abscheidung von goldglänzenden Blättchen von *Natriumsalicylwasserstoff*, $C_7H_5O . ONa$, beginnt, die nach dem Abwaschen mit wenig Weingeist rein sind. Wird in gleicher Weise zu 2 Aeq. in Weingeist gelöstem Natrium 1 Aeq. Salicylsäure gesetzt, so erhält man die Dinatriumverbindung der Salicylsäure in weifsen Nadeln krystallisirt. Die entsprechende Kaliumverbindung ist wegen ihren grofsen Löslichkeit in Weingeist schwieriger darzustellen. Auch aus Salicin erhält man in der nämlichen Weise eine Natriumverbindung $C_{13}H_{17}NaO_7$ in Gestalt einer weifsen leicht zerreiblichen Masse. Mit Gallussäure erhielt Perkin auch

(1) Jahresber. f. 1867, 676. — (2) Rep. br. Assoc. (Norwich 1868) 41; Chem. News XVIII, 110; Zeitschr. Chem. 1869, 126.

Natriumverbindungen, welche mehr Natrium enthielten, als die normalen galluss. Salze, aber keine constante Zusammensetzung zeigten.

Benzylsalicylverbindungen.

W. H. Perkin (1) gelangte durch Einführung von *Benzyl* (Θ_7H_7) an die Stelle von Wasserstoff in der salicyligen Säure und der Salicylsäure zu Isomeren des Benzoïns und der Benzylsäure. Durch Erhitzen einer Mischung äquivalenter Mengen von Natriumsalicylwasserstoff und Benzylchlorid mit dem mehrfachen Volum Weingeist auf 120 bis 140°, Abfiltriren von dem ausgeschiedenen Chlornatrium und Verdampfen erhält man eine dicköligе Substanz, welche bei der Destillation gröfstentheils über 320° übergeht. Das ölige Destillat wird erst mit Kalilauge, hierauf mit einer concentrirten Lösung von zweifachschwefligs. Kali geschüttelt, womit es sich langsam in Krystalle verwandelt. Diese werden in kaltem Wasser gelöst, mit Aether von öligen Verunreinigungen befreit und mit kohlens. Natron zersetzt. Der so abgeschiedene Körper wird in Aether aufgenommen und nach dem Verdampfen desselben als zähflüssiges Oel erhalten, das erst beim Schütteln allmälig erstarrt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden kann. Es ist *Benzylsalicylwasserstoff*, $\begin{matrix}\Theta\Theta H\\ \vert\\ \Theta_6H_4 . \Theta\Theta_7H_7\end{matrix}$, und entsteht nach der Gleichung :

$$\left\{\begin{matrix}\Theta\Theta H\\ \Theta_6H_4 . \Theta Na\end{matrix}\right. + \Theta_7H_7Cl = \left\{\begin{matrix}\Theta\Theta H\\ \Theta_6H_4 . \Theta\Theta_7H_7\end{matrix}\right. + NaCl.$$

Es ist dem Benzoïn isomer, schmilzt bei 46° und giebt mit Schwefelsäure eine gelbe Flüssigkeit, eben so mit alkoholischer Kalilösung. Der Benzylsalicylwasserstoff siedet bei einer oberhalb des Spielraums des Quecksilberthermometers

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 122; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 24; Zeitschr. Chem. 1868, 333; Bull. soc. chim. [2] X, 280; Chem. Centr. 1868, 476; J. pr. Chem. CIV, 375.

Benzylsalicylverbindungen.

liegenden Temperatur; kalt riecht er schwach aromatisch, an Gewürznelken erinnernd, erhitzt reizend und erstickend. Er ist löslich in Aether, Vierfach-Chlorkohlenstoff, Benzol und Alkohol, aus welchen er in durchsichtigen flachen schiefrhombischen Prismen krystallisirt. In siedendem Wasser löst er sich in geringer Menge. Er wird durch Brom und Salpetersäure angegriffen, verbindet sich mit sauren schwefligs. Alkalien (mit saurem schwefligs. Natron zu schönen glimmerartigen Krystallen); mit Essigsäure-anhydrid erhitzt bildet er ein öliges Product. — Wird Benzylchlorid mit natriumsalicyls. Methyl und Weingeist im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erwärmt, so erhält man durch Verdunsten im Wasserbad ein oberhalb 320° übergehendes Oel : rohes benzylsalicyls. Methyl. Diefs Oel wird mit alkoholischer Kalilösung gekocht, das abgeschiedene Kalisalz in Wasser gelöst und mit Salzsäure zersetzt. Man erhält so die *Benzylsalicylsäure* $\begin{cases} CO . OH \\ C_6H_4 . OC_7H_7 \end{cases}$ als ein Oel, das innerhalb 24 Stunden erstarrt und aus Alkohol oder besser Vierfach-Chlorkohlenstoff umkrystallisirt wird. Die Säure schmilzt bei 75°, löst sich leicht in Alkohol und wird daraus in kleinen durchsichtigen Tafeln erhalten; auch in siedendem Wasser ist sie etwas löslich. Sie ist mit Benzylsäure isomer, giebt jedoch nicht die Reactionen derdelben. Das Ammoniumsalz zersetzt sich beim Eindampfen. Das *Silbersalz*, $C_{14}H_{11}AgO_3$, ist ein weifser Niederschlag, der schon im Wasserbad schmilzt. Das Blei- und Quecksilbersalz sind weifse, das Kupfersalz ist ein blafs apfelgrüner Niederschlag.

Acetosalicylaldehyd.

Nach der Angabe von Cahours (1) entsteht aus Salicylwasserstoff beim Erhitzen mit Acetylchlorid ein als *Acetosalicyl* bezeichneter krystallinischer Körper von der Zusammensetzung $C_9H_8O_3 = C_7H_5O_2 . C_2H_3O$. Schüler (2)

(1) Jahresber. f. 1857, 316; f. 1858, 265. — (2) Jahresber. f. 1857, 317.

Acetosalicylaldehyd.

konnte diesen Körper nach demselben Verfahren nicht erhalten und auch W. H. Perkin (1) versuchte vergeblich die Darstellung desselben nach dem Verfahren von Cahours. Statt Acetosalicyl erhielt Er vielmehr Parasalicyl (Disalicylwasserstoff). In folgender Weise gelang es Perkin (2) jedoch, die gesuchte Verbindung (3) darzustellen, die von dem von Cahours beschriebenen Körper durchaus verschieden ist. Man setzt Essigsäure-Anhydrid zu einer äquivalenten Menge von gepulvertem Natriumsalicylwasserstoff, der in trockenem Aether suspendirt ist, giefst nach 24 stündiger Berührung die Aetherlösung vom essigs. Natron ab und dampft auf dem Wasserbad ein. Man erhält so den *Acetosalicylwasserstoff* zunächst als ein Oel, das aber bald krystallinisch erstarrt. Es entsteht nach folgender Gleichung :

$$\left\{\begin{matrix} C_6H_4 . ONa \\ COH \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O = \left\{\begin{matrix} C_6H_4 . OC_2H_3O \\ COH \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ Na \end{matrix}\right\}O.$$

Der Acetosalicylwasserstoff schmilzt bei 37° und erstarrt zu einer atlasartigen krystallinischen Masse; er siedet bei circa 253° und destillirt unter nur geringer Zersetzung. Er ist leicht löslich in Aether und Alkohol, woraus er in seideartigen Nadeln krystallisirt. Die Lösungen geben mit Eisenoxydsalzen keine purpurne Färbung. Mit zweifach-schwefligs. Alkalien vereinigt er sich als Aldehyd. Mit Kalihydrat zerfällt er in essigs. und salicyligs. Kali. Auch durch Kochen mit Wasser wird er zersetzt. Mit Essigsäureanhydrid bildet er beim Erhitzen auf 150° eine krystallinische Verbindung $\left.\begin{matrix} COH \\ C_6H_4 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O, C_4H_6O_3$, analog der des Salicylwasserstoffs. Sie schmilzt bei 100 bis 101°, zersetzt

(1) Jahresber. f. 1867, 433. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 181; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 203; Chem. Centr. 1868, 488; Zeitschr. Chem. 1868, 427; Bull. soc. chim. [2] X, 282. — (3) Dieselbe ist schon Jahresber. f. 1867, 438 Anmerk. kurz erwähnt.

Acetosalicylaldehyd.

sich bei der Destillation und scheidet sich aus der Lösung in Essigsäureanhydrid in vierseitigen schiefen Tafeln aus. Sie ist löslich in Aether, Vierfach-Chlorkohlenstoff, Benzol, leicht löslich in heifsem, wenig in kaltem Alkohol. Mit Wasser zerfällt sie bei 150° völlig in Essigsäure und Salicylwasserstoff. — Bei der Bildung von Cumarin aus Acetosalicylwasserstoff scheint also die Anwesenheit des essigs. Natrons nothwendig, da durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids selbst bei 150° keine Zersetzung eintritt. Wahrscheinlich spielt hierbei die Natriumverbindung $Ө_2H_3Ө_2Na, Ө_4H_6Ө_3$, die Perkin durch Auflösung des essigs. Natriums in Essigsäureanhydrid nadelförmig krystallisirt erhielt, eine noch nicht erklärte Rolle.

Butyrosalicylaldehyd.

W. H. Perkin (1) hat auch die analoge Verbindung des Buttersäureradicals dargestellt. Eine ätherische Lösung von Buttersäureanhydrid wird mit Natriumsalicylwasserstoff 2 oder 3 Tage lang in Berührung gelassen, hierauf von dem durch Austausch entstandenen buttersauren Natron abfiltrirt und nach dem Schütteln mit etwas Sodalösung mit wasserfreiem kohlens. Natron getrocknet. Bei der Destillation geht bei etwa 260 bis 270° *Butyrosalicylwasserstoff*, $Ө_6H_4(Ө.Ө_4H_7Ө).ӨӨH$, als ein Oel über. Sein Geruch erinnert zugleich an den der Buttersäure und der salicyligen Säure. Concentrirte Kalilauge zersetzt ihn sogleich in die Kaliumverbindungen von Buttersäure und Salicylwasserstoff. Erhitzt man ihn mit Essigsäureanhydrid auf 140 bis 150°, läfst die schwach braun gefärbte Masse dann mit Wasser zwei Tage in Berührung, so erhält man Krystalle von der Zusammensetzung $Ө_{13}H_{14}Ө_6$, welche mit der oben beschriebenen Verbindung von Acetosalicylwasserstoff mit Essigsäureanhydrid identisch sind. Es mufste also hierbei ein Austausch zwischen Acetyl und Butyryl stattgefunden haben.

Erhitzt man ein Gemenge von Butyrosalicylwasserstoff,

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 472; Ann. Chem. Pharm. CL, 81; Zeitschr. Chem. 1869, 11; Chem. Centr. 1869, 286.

Buttersäureanhydrid und butters. Natron kurze Zeit in offenen Gefäfsen zum Kochen, wascht hierauf mit Wasser und destillirt den Rückstand, so erstarrt das letzte Drittel des Destillats beim Erkalten und durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man reines *Buttersäurecumarin* (1), $G_{11}H_{10}O_2$. Die durch Einwirkung von Kalilauge daraus entstehende, der Cumarsäure homologe Säure hat Perkin jetzt genauer untersucht. Wird die Lösung des Buttersäurecumarins in kochender Kalilauge eingedampft, so scheidet sich eine ölartige Schicht ab, welche beim Erkalten erhärtet, so dafs man die Kalilauge leicht abgiefsen kann. Es ist, wie es scheint, eine Verbindung von Cumarin mit Kali. Beim Erhitzen für sich schmilzt sie unter Aufkochen und wird hierauf consistenter und ist jetzt in buttercumars. Kali verwandelt. In Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt scheidet sich die *Butyrocumarsäure*, $G_{11}H_{12}O_3$, ab, die durch Auflösen in Ammoniak und durch Behandlung mit Chloroform von beigemengtem Buttersäurecumarin befreit wird. Die Säure krystallisirt in glänzenden platten Prismen, schmilzt unter angehender Zersetzung bei 174°. Sie ist äufserst leicht löslich in Weingeist oder Aether, wenig löslich in Wasser oder Chloroform. Das durch Kochen der Säure mit kohlens. Natron erhaltene Natronsalz ist sehr leicht löslich, krystallinisch. Das Silbersalz, $G_{11}H_{11}AgO_3$, fällt zuerst als gelber Niederschlag aus, der rasch weifs und krystallinisch wird. In Wasser ist es wenig löslich. Die ammoniakalische Lösung der Säure verliert beim Eindampfen alles Ammoniak.

Buttersäure-cumarin.

R. Fittig (2) betrachtet die Cumarsäure als eine Oxyzimmtsäure und giebt ihr die Constitutionsformel $G_6H_4(OH) - GH = GH - GO . OH$; das Cumarin aber sieht er als *Anhydrid* der Cumarsäure an, wie diefs auch

Cumarin.

(1) Jahresber. f. 1867, 487. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 595; Chem. Centr. 1868, 892.

Cumarin. andererseits (1) geschehen ist. Die Synthese des Cumarins nach W. H. Perkin (2) wird aber hierdurch nicht verständlicher. Auch steht, wie Perkin (3) hierzu bemerkt, die Eigenschaft des Cumarins, in Alkalien unzersetzt sich zu lösen und damit für sich darstellbare Verbindungen zu geben (ebenso mit Silberoxyd), woraus es durch Säuren wieder abgeschieden wird, im Widerspruch mit der Annahme, dafs es ein Anhydrid sei. Unter der wahrscheinlichen Voraussetzung, dafs die Cumarsäure Oxyzimmtsäure ist, lassen sich die Beziehungen der beiden Körper vielleicht richtiger in folgender Weise ausdrücken :

Cumarsäure	Cumarin
$C_6H_4 . OH$	$C_6H_4 . OH$
$\vert$	$\vert$
$CH = CH - CO . OH$	$CH = C = CO.$

Anisaldehyd. Leitet man, nach G. Städeler (4), die Dämpfe, die sich bei der Darstellung der Anissäure aus Anisöl, chroms. Kali und Schwefelsäure [nach Ladenburg und Fitz (5)] entwickeln, durch einen Kühler, so sammeln sich in der Vorlage ölartige Tropfen an, die aus unverändertem Anisöl und etwas Anisaldehyd bestehen. Wendet man verdünntere Schwefelsäure und mehr Anisöl an, so zerfällt diefs in Essigsäure und Anisaldehyd nach der Gleichung :

$$\underbrace{\begin{Bmatrix} CH_2 . C_2H_3 \\ C_6H_4 . OCH_3 \end{Bmatrix}}_{\text{Anisöl}} + 3 O = \begin{Bmatrix} CH_3 \\ COOH \end{Bmatrix} + \underbrace{\begin{Bmatrix} COH \\ C_6H_4OCH_3 \end{Bmatrix}}_{\text{Anisaldehyd.}}$$

Die Atomgruppe C_2H_3, die Essigsäure liefert, kann Vinyl oder Acetenyl sein, auf welcher Verschiedenheit möglicherweise die beiden Hauptmodificationen des Anethols beruhen. Doch kann man auch die Gruppe $\left.\begin{matrix} CH_2 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} = C_3H_5$ als Allyl auffassen, und hätte man dann :

(1) Strecker, Lehrb. d. organ. Chem., fünfte Aufl., 1867, 744. — (2) Jahresber. f. 1867, 436. — (3) Chem. Soc. J. [2] VII, 191. — (4) J. pr. Chem. CIII, 105; Chem. Centr. 1868, 523. — (5) Jahresber. f. 1866, 389.

Anisaldehyd.

$$\Theta_6H_4\begin{cases}H\\ \Theta H\end{cases} \qquad \Theta_6H_4\begin{cases}H\\ \Theta\Theta H_3\end{cases} \qquad \Theta_6H_4\begin{cases}\Theta_3H_5\\ \Theta\Theta H_3\end{cases}$$

Phenol   Anisol   Anethol,

und würden die isomeren Modificationen des Anethols von der Stellung des Allyls im Benzolkern (1) abhängen. Eine gute Ausbeute an Anisaldehyd erhält man, wenn man 1 Th. käufliches Anisöl in eine Mischung von 3 Th. chroms. Kali,

(1) Städeler ist der Ansicht, dafs im Benzol alle Kohlenstoffatome mit drei ihrer Valenzen unter einander gebunden sind :

$$\begin{array}{ccccc} H & & H & & H \\ | & & | & & | \\ \Theta & - & \Theta & - & \Theta \\ \| & & | & & \| \\ \Theta & - & \Theta & - & \Theta \\ | & & | & & | \\ H & & H & & H \end{array}$$

Jedes der beiden mittleren Kohlenstoffatome steht in directer Verbindung mit drei benachbarten, während die vier äufseren Kohlenstoffatome mit zwei benachbarten verbunden sind. Es sind also hier, übereinstimmend mit der Beobachtung, zwei Monochlorbenzole und zwei Pentachlorbenzole möglich. Dem entsprechend könnten auch zwei Phenole existiren. Im gewöhnlichen Phenol ist ohne Zweifel eines der vier äufseren Kohlenstoffatome mit Hydroxyl verbunden; wird der Wasserstoff der drei übrigen gleichwerthigen Kohlenstoffatome durch $N\Theta_2$ ersetzt, so entsteht die Pikrinsäure. Auch zwei Benzoësäuren würden denkbar sein. Existirt aber nur *eine* Benzoësäure und nur *eine* Gallussäure, so mufs in der Benzoësäure der Wasserstoff eines der vier äufseren Kohlentoffatome des Benzols durch Carboxyl vertreten sein, während in der Gallussäure gleichzeitig die drei übrigen gleichwerthigen Kohlenstoffatome mit Hydroxyl verbunden sind. Die beiden noch übrigen Wasserstoffatome der Gallussäure lassen sich nach Hlasiwetz leicht durch Halogene substituiren; aber es gelang Ihm nie, sie durch Hydroxyl zu ersetzen. Sollten jene beiden mittleren Wasserstoffatome des Benzols überhaupt nicht durch Hydroxyl vertreten werden können, so würde nur ein Phenol möglich sein, und von der Benzoësäure würden sich nicht mehr als drei Monoxy- und drei Dioxysäuren ableiten lassen. — Das Chinon und seine Abkömmlinge enthalten nach Seiner Ansicht nicht mehr den unveränderten Benzolkern; die Verbindung der beiden mittleren Kohlenstoffatome ist hier durch Zwischenlagerung eines Sauerstoffatoms aufgehoben. Bei dieser Anordnung der Atome stellt sich eine nahe Beziehung zwischen Chinon und Aceton heraus, und in der That liefern ja auch Chinasäure und Chinon bei der Einwirkung von Salzsäure und chlors. Kali eine ansehnliche Menge von gechlortem Aceton.

Anisaldehyd. $4^1/_2$ Th. Schwefelsäure und 12 Th. Wasser einträgt und unter allmäligem Zusatz von weiterem Wasser destillirt, so lange das Destillat noch milchig übergeht. Das Destillat wird rectificirt und der Anisaldehyd durch Behandeln mit zweifach-schwefligs. Natron von beigemengtem Anisöl getrennt. Hierbei wird stets etwas Anissäure erhalten und bleibt häufig etwas Chromsäure unzersetzt; ein besseres Verhältnifs dürfte deshalb sein : 1 Th. Anisöl, 2 Th. Schwefelsäure und 8 Th. Wasser.

Ketone. Aceton. E. Wroblevsky (1) theilt mit, dafs Er bei der Einwirkung von Phosgengas (dargestellt mittelst $SbCl_5$) auf Aceton nur *Dichloraceton* erhalten habe. Dasselbe entstand auch beim Einleiten von Chlorgas in mit Jod versetztes abgekühltes Aceton als Hauptproduct.

Maxwell Simpson (2) berichtet über einige neue Derivate des Acetons. Reines Aceton wurde mit trockener Salzsäure in der Kälte gesättigt, das Product 10 bis 12 Tage stehen gelassen und dann mit kohlens. Natron gewaschen. Dieses Oel wurde mit eben so viel Cyankalium und viel Alkohol etwa 12 Stunden im Wasserbad erhitzt und nach dem Erkalten filtrirt. Der Niederschlag, mit Alkohol und zuletzt mit Wasser ausgewaschen, war ein weifses Pulver, welches aus siedendem Alkohol unkrystallisirt schöne naphtalinähnliche Blättchen lieferte. Diese Blättchen (ein neutraler stickstoffhaltiger Körper) sublimiren bei etwa 300°, anscheinend ohne Zersetzung, entwickeln mit alkoholischer Kalilösung kein Ammoniak und werden durch salpetrige Säure, unter Bildung einer Verbindung

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 565. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XVI, 364; J. pr. Chem. CV, 187; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 351.

Aceton.

von sauren Eigenschaften, zersetzt. — Die hiervon abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit wurde mit Aetzkali im Wasserbad erhitzt, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelte, vom Alkohol befreit und der Rückstand in Wasser gelöst. Die Lösung, mit Salzsäure neutralisirt, filtrirt, eingedampft und mit überschüssiger Salzsäure versetzt, lieferte beim Stehen eine Krystallmasse, die aus heifsem Alkohol und zuletzt aus siedendem Wasser umkrystallisirt in glänzenden prismatischen Nadeln anschiefst. Es sind diefs Krystalle einer Säure $G_8H_{13}NO_3$, unlöslich in kaltem, löslich in heifsem Wasser und Alkohol, wenig löslich in Aether, bei 171° schmelzend. Die Säure entwickelt mit alkoholischer Kalilösung kein Ammoniak, wird durch salpetrige Säure nicht angegriffen und krystallisirt aus Salzsäure unverändert aus. Sie giebt mit Eisenchlorid eine rothe Färbung; ihre Salze sind im Allgemeinen sehr löslich in Wasser. Das Silbersalz, $G_8H_{12}AgNO_3$, bildet schöne perlmutterglänzende Tafeln; das Natriumsalz, $G_8H_{12}NaNO_3$, krystallisirt schlecht; das Quecksilbersalz kann in schönen perlmutterglänzenden Tafeln erhalten werden. — Der neutrale Körper bildet sich, nach weiteren Versuchen, aus dem Phoron, die Säure aus dem Mesityloxyd nach folgenden Gleichungen :

$$G_6H_{10}O + 2\,HCl = G_6H_{12}OCl_2;$$
$$G_6H_{12}OCl_2 + 2\,KCy = G_6H_{12}OCy_2 + 2\,KCl;$$
$$G_6H_{12}OCy_2 + KHO = G_8H_{12}KNO_3 + NH_3,$$

(Kalisalz d. neuen Säure)

so dafs nur eines der beiden Cyanatome in GOOK verwandelt wird.

Bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Dichloraceton entsteht, nach E. Mulder (1), Schwefelaceton, G_3H_4SO, eine hellgelbe Flüssigkeit. Aus ihrer Lösung in Alkohol wird durch Bleizucker ein amorpher rother Körper $G_3H_6Pb_2SO_3$ gefällt, eine Verbindung von Pb_2S mit

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 51.

Aceton. einem der Glucose (auch der Essigsäure) isomeren Körper $C_3H_6O_3$, der jedoch daraus nicht abgesondert werden kann, obgleich Indigo in alkalischer Lösung dadurch entfärbt wird. Auch nimmt man den Geruch nach Caramel wahr, wenn man überschüssiges Chlor auf Aceton wirken läfst, dann Kalilauge und hierauf Salzsäure im Ueberschufs zusetzt und im Wasserbad eindampft. Durch basisch-essigs. Blei entsteht in der wässerigen Lösung ein Niederschlag von $CH_2Pb_2O_4$; die in Wasser unlösliche Masse giebt in Alkohol gelöst mit Bleizucker einen rothen Niederschlag $C_9H_9PbO_5$. Die Säure $C_9H_{10}O_5$ nennt Mulder (wegen ihrer Aehnlichkeit mit der Apoglucinsäure) *Isapoglucinsäure*. Zerlegt man das durch Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Aceton erhaltene Product mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht eine Säure, deren Bleisalz die Zusammensetzung $C_7H_9PbO_3$ hat, aufserdem ein Körper, dessen wahrscheinliche Formel $C_6H_{10}O_5$ der der Glucose sehr nahe kommt, wiewohl er in Wasser sehr wenig löslich ist.

Durch Einwirkung von Kalihydrat auf Dichloraceton entsteht keine Milchsäure, sondern hauptsächlich Essigsäure und Ameisensäure. Wirkt Kalihydrat auf Monochloraceton ein, so entsteht auch keine Propionsäure; es findet hierbei eine schöne rothe Färbung statt, die einer wenig beständigen, Acetoncarminsäure genannten Verbindung angehört. — Er erhielt auch Monochlor- und Monobromaceton durch directe Einwirkung von Chlor und Brom auf Aceton. — Durch Cyankalium entsteht aus Dichloraceton ein krystallinischer Körper $3C_3H_4Cl_2O . CN . NH_4$, der mit Salzsäure einen ebenfalls krystallinischen Körper, $C_9H_{12}Cl_6O_3$, Isodichloraceton, giebt. — Bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf C_3HBr_5O entsteht eine gelbe amorphe Verbindung C_3HBrS_2O.

Mulder betrachtet den von Linnemann (1) für Epi-

(1) Jahresber. f. 1863, 328.

Aceton.

bromhydrin gehaltenen Körper als Monobromaceton. — Zeise's (1) Formel für Acetoplatinchlorür $C_6H_{10}Cl_2Pt_2O$ fand Er bestätigt. — Läfst man rothe rauchende Salpetersäure auf Aceton einwirken, wäscht dann das Product mit Wasser, löst in Alkohol und fällt mit Bleizucker, so erhält man eine gelbe bleihaltige Nitroverbindung.

Monochloraceton setzt sich mit Chlor leicht in Dichloraceton um und bildet sich hierbei neben dem gewöhnlichen Dichloraceton eine kleine Menge eines isomeren Körpers, β-Dichloraceton. Mulder giebt folgende Constitutionsformeln für diese Körper :

α.	gewöhnl. Dichloraceton	$CO\begin{cases}CHCl_2\\CH_3\end{cases}$
β.	Dichloraceton	$CO\begin{cases}CH_2Cl\\CH_2Cl\end{cases}$

Nach Einwirkung von Zinkäthyl auf Aceton im Ueberschufs fand Mulder kein Phoron, auch konnte Derselbe das Chlor im Dichloraceton nicht durch Aethyl vertreten.

Campher.

W. Weyl (2) theilt vorläufig die Resultate einiger Versuche mit, welche er in der Absicht, die nähere Constitution des Camphers und der Camphersäure zu ermitteln, angestellt hat. Wird Camphersäure mit (bei 127° siedender) wässeriger Jodwasserstoffsäure auf 200° erhitzt, so theilt sich die Flüssigkeit in eine wenig gefärbte Oelschicht und eine tief braun gefärbte wässerige Schichte. Beim Oeffnen entweicht heftig Kohlensäure. Das Oel erwies sich als ein Kohlenwasserstoff C_nH_{2n}, bei 115 bis 118° siedend, von dem Weyl vermuthet, dafs sein Moleculargewicht C_9H_{18} sei. Er verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Brom und wird durch Oxydationsmittel nur schwierig angegriffen. Nach 8 tägiger Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhält man inzwischen eine kry-

(1) Berzelius' Jahresber. XIX, 603; XX [2], 520. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 94; Zeitschr. Chem. 1868, 496; Chem. Centr. 1868, 833.

stallisirbare, wahrscheinlich der aromatischen Reihe angehörige Säure. Weyl bemerkt, daſs diesem Verhalten der Camphersäure zufolge ihr die Constitutionsformel $C_8H_{14}O.OH.CO_2H$ gegeben werden könne.

Indem Weyl den Campher selbst in gleicher Weise mit Jodwasserstoffsäure erhitzte, erhielt er eine Oelschicht, die nach Behandlung mit Natrium und fractionirter Destillation in gröſserer Menge *zwei* Kohlenwasserstoffe lieferte. Der *eine*, der Analyse zufolge C_9H_{16}, siedete bei 135 bis 140° und entsteht aus dem Campher durch Abspaltung von Kohlenoxyd $C_{10}H_{16}O = C_9H_{16} + CO$. Der *zweite*, reichlicher vorhandene Kohlenwasserstoff, von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}$ siedet bei 163°. Beide verbinden sich mit Brom unter starker Wärmeentwickelung, ohne Freiwerden von Bromwasserstoff. Zwischen beiden, nämlich bei 155°, destillirt viel Kohlenwasserstoff, der nach der Analyse ein Gemenge von $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{20}$ sein könnte. In der That wird auch $C_{10}H_{18}$ bei dem Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 210° unter Abscheidung von Jod angegriffen; der nur in geringer Menge dargestellte Kohlenwasserstoff kochte bei 170 bis 175°. Die beiden Kohlenwasserstoffe C_9H_{16} und $C_{10}H_{18}$ werden durch chromsaures Kali und Schwefelsäure leicht oxydirt. Letzterer namentlich lieferte neben wenig Essigsäure eine mit Wasserdämpfen flüchtige aromatische Säure, sowie im Rückstand zwei Säuren, deren *eine* mit Baryt ein schwerlösliches, die *andere* ein leichtlösliches Salz bildet. Die letztere, in gröſster Menge entstandene Säure, zeigte die Krystallform (unter dem Mikroscop) und nahezu den Schmelzpunkt der *Uvitinsäure* (1) und Weyl vermuthet hiernach, die anderen Säuren könnten *Trimesinsäure* und *Mesitylensäure* sein.

Weyl folgert hieraus, daſs der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$ eine zwischen den fetten und den aromatischen

(1) Jahresber. f. 1862, 302.

Körpern stehende Verbindung sei, und zwar ein Derivat desjenigen Hexylens, welches aus Benzol durch Eintritt von 6 H entstehe ohne Oeffnung des Kohlenstoffrings. Die Entstehung der Uvitinsäure zeige ferner das Vorhandensein dreier Seitenketten in symmetrischer Anordnung.

H. Baubigny (1) hat die Producte der Einwirkung des Natriums auf Campher einer wiederholten Untersuchung unterworfen. Er konnte hierbei das von Malin (2) bei Anwendung von Kalium neben Borneol gefundene *campholsaure Salz* nicht bekommen, sondern erhielt Borneol-Natrium und Campher-Natrium. Er drückt jetzt die Reaction durch folgende Gleichung aus : $2\,\Theta_{10}H_{16}\Theta + 2\,Na = \Theta_{10}H_{15}Na\Theta + \Theta_{10}H_{17}Na\Theta$. Wird dieses Gemenge der beiden Natriumverbindungen mit Methyljodid behandelt, so entsteht Methylcampher und *Methylcampholäther* $\Theta_{10}H_{17}\Theta . \Theta H_3$, welcher letztere bei 194°,5 (corrig. und bei 0,733 MM. Druck) siedet. Es ist diefs also die früher als *Methylcampher* (3) beschriebene Verbindung. Auch die früher als *Acetylcampher* aufgeführte Verbindung ist, wie Baubigny jetzt angiebt, *Essigsäure-Borneoläther*, und wird durch Kalilauge in essigsaures Kali und Borneol zerlegt. Er ist optisch unwirksam, die frühere Angabe daher auch in dieser Beziehung zu berichtigen. Der neben Aethylcampher bei der Behandlung der Natriumverbindungen mit Aethyljodid entstehende *Borneol-Aethyläther* liefs sich jetzt isoliren. Die bei der Destillation zwischen 195 und 210° übergehende Flüssigkeit wird successiv mit Natrium behandelt und wiederholt destillirt, wobei er zuletzt als eine bei 200° siedende Flüssigkeit erhalten wird. Diese Aetherart wird im Gegensatz zu Aethylcampher von Phosphorchlorid in der Kälte nicht angegriffen. Dagegen wird sie

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 298, 481, 647; Bull. soc. chim. [2] X, 110, 210. — (2) Jahresber. f. 1867, 724. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1866, 624.

Campher. schon in der Kälte von Salpetersäure, unter Entwickelung salpetriger Dämpfe, in Campher verwandelt.

Behandelt man das Gemenge der beiden Natriumverbindungen mit Aethylenbromid, so entweicht etwas Monobromäthylen, hauptsächlich aber Acetylen, und Campher und Borneol werden gebildet. Man hat hierbei folgende zwei Zersetzungsgleichungen :

$$C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO + 2\,C_2H_4Br_2$$
$$= C_{10}H_{18}O + C_{10}H_{16}O + 2\,C_2H_3Br + 2\,NaBr$$

$$C_{10}H_{15}NaO + C_{10}H_{17}NaO + 2\,C_2H_3Br$$
$$= C_{10}H_{18}O + C_{10}H_{16}O + 2\,C_2H_2 + 2\,NaBr$$

Wird das Gemenge der Natriumverbindungen in einem Strom von Kohlensäure auf 90 bis 100^0 erhitzt und hierauf mit Wasser heftig geschüttelt, so schwimmt auf der wässerigen Lösung eine Oelschicht, von der man die untere Lösung abgiefst und möglichst rasch filtrirt. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung unter Abscheidung von reinem *Borneol*, welches in der Lösung als borneolätherkohlensaures Salz gelöst war, welches sich inzwischen rasch zersetzt. Die nach 4- bis 6 stündigem Stehen von dem Borneol abfiltrirte Lösung scheidet auf Zusatz einer stärkeren Säure einen Niederschlag von *Camphocarbonsäure* $C_{11}H_{16}O_3$ ab, welche die Elemente von Campher und Kohlensäure direct verbunden enthält. Die Säure krystallisirt, schmilzt bei 118 bis 119^0, spaltet sich aber bei stärkerem Erhitzen vollständig in Campher und Kohlensäure. Sie ist in Aether und in Weingeist leicht, in Wasser wenig löslich. Das Bleisalz der Säure enthält 1 Aeq. Blei und ist in Wasser und Essigsäure unlöslich.

Säuren. Ameisensäure. Th. Wilm und G. Wischin (1) untersuchten das Verhalten des *Chlorameisenäthers* (Chlorkohlensäureäthers)

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 150; Bull. soc. chim. [2] X, 33; theilweise auch Zeitschr. Chem. 1868, 5 u. 6.

Ameisensäure.

$ClCO \cdot OC_2H_5$ gegen verschiedene Körper. Sie stellten denselben durch Einleiten von Chlorkohlenoxydgas (s. S. 175) in gekühlten absoluten Weingeist dar.

Wird dieser Aether (bei verschiedenen versuchten Synthesen) gegen 150° erhitzt, so zerfällt er stets in Chloräthyl und Kohlensäure. — Zwischen Chlorameisenäther und *Cyankalium* findet Einwirkung statt, wahrscheinlich unter Bildung von Cyanameisenäther, welcher durch Kalilauge in Kohlensäure, Chlorkalium und Alkohol zersetzt wird. — Bei Einwirkung ven *Natrium* spaltet sich der Chlorameisenäther in Chlornatrium, Kohlenoxyd und Kohlensäureäther. — *Aldehydammoniak* und Chlorameisenäther liefern Carbaminsäureäther, Aldehyd und Salzsäure. — Trägt man in ein Gemenge gleicher Gewichtstheile der Aetherart und *Phenol* hinreichend Natrium ein, um alles Chlor zu binden, so bildet sich unter heftiger Reaction und starker Erhitzung neben viel Kohlensäurephenyläthyläther *Salicylsäureäther*. Man kocht hierauf die ganze Masse mit concentrirter Kalilauge, übersättigt mit Salzsäure, hebt die abgeschiedene, die Salicylsäure in Lösung haltende Phenylsäure ab und schüttelt mit kohlensaurem Ammoniak. Durch Uebersättigung der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure erhält man die Salicylsäure. Ein durch Eiswasser kalt gehaltenes Gemenge von Phosgenäther und Phenol mit Natrium behandelt, oder Natriumphenylat in der Kälte mit Chlorkohlensäureäther behandelt, liefern keine Salicylsäure. — Beim Eintragen von *Natrium* in ein Gemenge von Alkohol und Chlorameisenäther bildet sich Kohlensäureäther, wie überhaupt der Chlorameisenäther beim Erwärmen mit Alkohol vollständig in Kohlensäureäther übergeführt wird, was schon Butlerow zeigte (1) — Mit großer Leichtigkeit geschieht die Substitution von typischen Wasserstoffatomen in vom Ammoniak

(1) Jahresber. f. 1863, 475.

Ameisensäure.

sich ableitenden organischen Verbindungen durch die einwerthige Gruppe $\mathrm{CO.C_2H_5O}$ (vgl. auch Carbanilidsäureäther). Erhitzt man gleiche Mol. *Harnstoff* und Chlorameisenäther, so erfolgt bald vollständige Zersetzung unter Bildung von Allophansäureäther, den man durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser leicht rein erhält. Nach dieser Zersetzung ist der Allophansäureäther Harnstoff, worin ein Wasserstoffatom durch $\mathrm{CO.C_2H_5O}$ ersetzt ist: $\mathrm{(NH_2).CO.(NH.CO.C_2H_5O)}$. — Chlorkohlensäure scheint auf die Chloride ein- und zweibasischer Säuren nicht einzuwirken. — Acetylen wirkt weder im Sonnenlicht, noch wenn man es mit Phosgen durch erwärmte Ballons leitet, auf letzteres ein. — Auch versuchten die Verfasser ohne Erfolg aus Siliciumwasserstoff und Phosgen das Chlorid einer siliciumhaltigen Essigsäure ($\mathrm{SiCH_3O.Cl}$) darzustellen.

Essigsäure.

Nach den Untersuchungen von H. Kopp liegt der Siedepunkt des Essigsäure-Methyläthers (56°,3) sehr nahe dem Siedepunkt des metameren Ameisensäure-Aethyläthers (54°,9). Es kann diese annähernde Gleichheit der Siedepunkte entweder nur ein zufälliges Zusammentreffen, oder eine naturgesetzliche Thatsache sein; in ersterem Fall ist es wahrscheinlich, daſs unter gröſserem oder geringerem Druck, als dem der Atmosphäre, die Siedepunkte auseinander rücken werden, in letzterem Fall dagegen werden beide Aetherarten bei *allen* Temperaturen annähernd gleiche Dampfspannung zeigen. C. W. Dittmar (1) hat sich bemüht, diese Frage einer experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Er hatte hierbei zunächst die nicht geringe Schwierigkeit der Darstellung dieser Aetherarten in absolut reinem Zustand zu überwinden (hinsichtlich deren wir auf die Abhandlung verweisen). In einer ersten Versuchsreihe fand Er die Dampfspannung des Ameisensäure-Aethyläthers bei 16° um 8,8 MM. höher als die des Essig-

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 477; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 313; Zeitschr. Chem. 1869, 96.

säure-Methyläthers. Die Differenz nahm bei steigender Temperatur allmälig zu (bis 18,2 MM. bei 28°,6), dann aber wieder ab und war zuletzt bei 56°,2 nur äufserst gering (1,5 bis 0,7 MM). Bei einer zweiten Versuchsreihe, in welcher die Aetherarten mit besonderer Sorgfalt gereinigt und bei der Untersuchung auch als fast vollkommen rein sich ergeben hatten, wurde in einem anderen Apparat die *Differenz der Spannungen* beider Aetherarten unmittelbar abgelesen. Die Dampfspannung des Ameisensäure-Aethyläthers übertraf die des essigs. Methyläthers bei 18° um 15,35 MM., bei 10° um 21,6, bei 29°,5 um 21,6 MM., bei 43° um 30,6, bei 54° nm 38,5, bei 69° um 52,7 und bei 78°,75 um 60 MM. Quecksilberdruck (auf 15° reducirt). Dittmar folgert hieraus, dafs die Tension des Ameisensäure-Aethyläthers (zwischen 18 und 80°) gröfser ist als die des Essigsäure-Methyläthers, und dafs die Differenz bei steigender Temperatur wächst. Er berechnet ferner als Annäherung folgende Temperaturen *gleicher Dampfspannung* :

Ameisens. Aethyl	20°	26°	33°	43°	53°
Essigs. Methyl	21,7	27,8	34,7	44,5	54,4.

Anschliefsend an die von Scheurer-Kestner dargestellten Eisenoxydsalze mit zwei Säuren und an dessen Chromacetonitrat $\left.\begin{matrix} 4 \\ 2 \end{matrix}\begin{matrix} (Gr_2)^{VI} \\ (G_2H_3\Theta) \\ (N\Theta_2) \end{matrix}\right\}\Theta_6 + 6\,H_2\Theta$, durch Anwendung der berechneten Mengen dieser Substanzen und Eindampfen in Vacuum erhalten, stellte P. Schützenberger (1) durch Vermischen von 4 bis 5 Aeq. neutralem Chromacetat und 1 Aeq. neutralem Nitrat ein in grünen Blättchen oder Körnern krystallisirtes Salz dar. Dasselbe hat bei 110° getrocknet die Formel: $4\left.\begin{matrix} (Gr_2)^{VI} \\ (G_2H_3\Theta) \\ (N\Theta_2) \\ H \end{matrix}\right\}\Theta_6 + H_2\Theta$;

(1) Compt. rend. LXVI, 814; Zeitschr. Chem. 1868, 531; Chem. Centr. 1868, 538; J. pr. Chem. CVII, 124.

Essigsäure.

es löst sich in warmem Eisessig und giebt beim Abkühlen grüne Blättchen, denen nach dem Trockneu im Vacuum oder bei 100° die Formel: $5\left.\begin{matrix}(Cr_2)^{VI}\\(C_2H_3O)\\(NO_2)\end{matrix}\right\}O_6 + 4H_2O$ zukommt.

Beim Erhitzen dieser Salze entweichen gegen 200° Wasser und Essigsäure; über 200° tritt salpetrige Säure auf und die pulverige Masse nimmt eine ausgesprochen gelblichbraune Farbe an. Ietzt löst sie sich noch in Wasser mit schmutzigbrauner Farbe und liefert Reaction auf Chromsäure. Gegen 350° (im Quecksilberdampf) vollzieht sich plötzlich eine äufserst lebhafte Reaction unter starker Gasentwickelung, dann bleibt ein feines leichtes hellgrünes Pulver, in der Wärme verglimmend. Diefs letztere durch Erhitzen im Kohlensäurestrom erhalten, besafs die Zusammensetzung $3\left.\begin{matrix}(Cr_2)^{VI}\\(C_2H_3O)\\H\end{matrix}\right\}O_5$, war also das erste Anhydrid der Triacetochromsäure.

Mit Wasser verbindet sich diefs Pulver unter Wärmeerhöhung augenblicklich zu einem dunkelgrünen homogenen Teig. In dünnen Lagen auf Papier oder Porcellan trocknet dieser Teig zu einem eigenthümlich dunkelgrünen Anstrich. Bei Vermehrung des Wassers schwillt der Teig mehr und mehr auf und bietet zuletzt den Anblick einer wirklichen grünen Lösung. Diese Lösung ist colloïdal, denn bei Hinzufügung eines neutralen Alkalisalzes scheidet sich sämmtliches Acetat ab. — Wird das Anhydrid bis gegen 400° erhitzt, so verliert es noch Essigsäure, behält jedoch die Fähigkeit, sich mit Wasser zu verbinden; wahrscheinlich bildet sich das zweite Anhydrid der Diacetochromsäure $2\left.\begin{matrix}(Cr_2)^{VI}\\(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O_4$. Zuletzt, im Schwefeldampf, ist die Zersetzung vollständig: es bleibt wasserfreies Oxyd und Kohle.

Essigsäure.

H. Kolbe (1) untersuchte, im Anschluſs an Seine frühere Arbeit (2), die Einwirkung des electrolytisch ausgeschiedenen Sauerstoffs auf Essigsäure. — Als Electrolyt nahm Er Eisessig, gemischt mit hinreichend Wasser und Schwefelsäure, um ihn leitend zu machen, als Electroden zwei Platinplatten, die ohne trennendes Diaphragma in die Flüssigkeit tauchten; die Flüssigkeit wurde während der Electrolyse kalt gehalten. Er hoffte so Glycolsäure oder Dioxacetsäure zu erhalten. Wird nach 12stündiger Einwirkung des Stroms die Flüssigkeit mit Barytwasser von Schwefelsäure befreit und verdampft, so bleibt eine kleine Menge einer klebrigen, nicht flüchtigen Substanz, die saure Eigenschaften besitzt und über Schwefelsäure langsam krystallisirt. Diese Säure ist jedoch wahrscheinlich nur isomer mit der Glycolsäure : ihr Verhalten und besonders das Verhalten ihrer Salze unterscheiden sie deutlich von Glycolsäure. — Sollte sich dieſs bestätigen, so würde es die Annahme unterstützen, daſs die 4 Wasserstoffatome des Sumpfgases und die 3 des Methyls nicht gleichen Werth haben.

Chloressigsäure.

Leitet man, nach N. Jazukowitsch (3), Chlorgas zu mit Jod versetztem Acetylchlorid, am Besten auf die Oberfläche und sorgt für gute Abkühlung der entweichenden Gase, so läſst sich durch Fractioniren des Rohproducts über dünnes Kupferblech sehr leicht reines *gechlortes Acetylchlorid* (Siedepunkt 106°) gewinnen. Versetzt man dieſs mit der äquivalenten Menge Wasser, so erstarrt es zu Chloressigsäure. Auf den durch Einwirken von Chloracetylchlorid auf Harnstoff entstehenden Chloracetylharnstoff $\mathrm{CON_2H_3(C_2H_2OCl)}$ scheint Cyankalium einzuwirken.

Triacetojodol.

P. Schützenberger (4) hat seine Untersuchungen

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 195. — (2) Jahresber. f. 1849, 335. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 234; Bull. soc. chim. [2] X, 252. — (4) Compt. rend. LXVI, 1340; LXVII, 47; Zeitschr. Chem. 1868, 482, 590; J. pr. Chem. CVII, 108.

Triaceto-Jodol.

über Essigsäure-Jod (1) fortgesetzt. Er vergleicht dasselbe einerseits mit dem Dreifach-Chlorjod und andererseits mit dem Triacetin und nennt es Triacetojodol :

$\overset{'''}{J} . Cl_3$ (Dreifach-Chlorjod od. Jodoltrichlorhydrin) $\overset{'''}{J} . (C_2H_3O_2)_3$ (Triacetojodol) $\overset{'''}{C_3H_5} . (C_2H_3O_2)_3$ (Triacetin).

Hiernach sieht die Theorie noch zwei intermediäre Verbindungen voraus :

$\overset{'''}{J} . (C_2H_3O_2)_2Cl$ (Diacetojodolchlorhydrin) und $\overset{'''}{J} . (C_2H_3O_2)Cl_2$, (Acetojodoldichlorhydrin)

von welchem erstere auch erhalten wurde. Dieses *Diacetojodolchlorhydrin* ist der vom Verfaſser bereits früher (2) erwähnte gelbe krystallinische Körper, der sich beim Einleiten von trockener unterchloriger Säure in ein Gemenge von Essigsäureanhydrid und Jod zuerst abscheidet, sobald alles Jod in Lösung gegangen und die Flüssigkeit nur mehr orangegelb gefärbt ist. Nimmt man 2 Th. Essigsäureanhydrid auf ein Theil Jod, so erstarrt die Flüssigkeit. Die Krystalle lassen sich durch 2-3maliges Umkrystallisiren aus Essigsäureanhydrid (bei 60°) reinigen; zur Entfernung der Mutterlauge läſst man abtropfen, wäscht mehrmals mit Vierfach-Chlorkohlenstoff (auf 10° abgekühlt) und trocknet im Vacuum. Die hellgelben langen Nadeln können in trockenem Zustand bei Abschluſs der Feuchtigtigkeit lange ohne Zersetzung aufbewahrt werden, während sie sich in ihrer Mutterlauge von Essigsäureanhydrid schon nach wenigen Tagen zersetzen. Sie haben die Zusammensetzung $\overset{'''}{J} . (C_2H_3O_2)_2Cl$ und entstehen nach der Gleichung:

$$(C_2H_3O)_2 . O + J + Cl_2O = \overset{'''}{J} . (C_2H_3O_2)_2Cl + Cl.$$

In der That beobachtet man bei der Darstellung nur das Verschwinden von Jod und Entwickelung von Chlor.

(1) Jahresber. f. 1861, 347; f. 1862, 240. — (2) Jahresber. f. 1862, 240.

Triaceto-jodol.

Ueberschufs von unterchloriger Säure verwandelt das Diacetojodolchlorhydrin bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid unter lebhafter Chlorentwickelung in Triacetojodol:

$$2\,\overset{'''}{J}.(C_2H_3O_2)_2Cl + (C_2H_3O)_2.O + Cl_2O = Cl_4 + 2\,\overset{'''}{J}.(C_2H_3O_2)_3.$$

Wasser zersetzt es unmittelbar in Essigsäure, Salzsäure, Jodsäure und Chlorjod. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt zersetzt es sich gegen 100° und giebt Acetylchlorid, Jodessigsäure, etwas freies Jod, Kohlensäure und Essigsäure-Methyläther:

$$J.(C_2H_3O_2)_2Cl + (C_2H_3O)_2.O = C_2H_3JO_2 + C_2H_3O.Cl + CO_2 + C_2H_3O_2.CH_3.$$

Bezüglich der Eigenschaften des Triacetojodols ist noch zu erwähnen: Metalle, wie z. B. Kupfer, wirken in der Kälte auf seine Lösung in Essigsäureanhydrid ein und liefern essigs. Salz und Jodmetall. — Zinkäthyl wirkt energisch ein und liefert essigs. Zink, Essigäther und Jodäthyl:

$$J.(C_2H_3O_2)_3 + Zn(C_2H_5)_2 = (C_2H_3O_2)_2.Zn + C_2H_3O_2.C_2H_5 + C_2H_5.J.$$

Triacetojodol wirkt in der Kälte nicht auf reines und trockenes Benzol. Erhitzt man es mit überschüssigem Benzol ohne den Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs zu überschreiten, so löst sich das Jodol zuerst auf und krystallisirt beim Erkalten wieder aus, aber nach und nach verschwindet es und wenn die Flüssigkeit beim Erkalten keine Krystalle mehr absetzt, so enthält sie bei 186 bis 190° siedendes Monojodbenzol und einen festen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen und daraus krystallisirenden Körper, der ein Gemenge von Tetra- und Pentajodbenzol zu sein scheint. Aufserdem entstehen Kohlensäure, Essigsäure und Essigsäuremethyläther:

$$J.(C_2H_3O_2)_3 + C_6H_6 = C_6H_5.J + C_2H_4O_2 + C_2H_3O_2.CH_3 + CO_2.$$

Die Zersetzung des Diacetojodolchlorhydrins mit Essigsäureanhydrid ist eine neue Methode der Darstellung von Jodessigsäure. Leichter jedoch erhält man diese Säure, wenn man, nach der Methode von Kekulé, ein Gemenge

Triacetojodol. von Essigsäureanhydrid, Jod und Jodsäure zum Sieden erhitzt (140°), wobei die Reaction gemäfsigt werden mufs. Hat man genügend Jodsäure angewandt, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer Krystallmasse von Jodessigsäure, die man durch Umkrystallisiren aus siedendem Benzol leicht rein erhalten kann. Die Säure scheidet sich beim Erkalten in schönen perlmutterglänzenden Blättchen ab. — Die Umwandlung des Diacetojodolchlorhydrins durch Essigsäureanhydrid vollzieht sich von selbst, sobald man bei der Darstellung von Triacetojodol zu kühlen unterläfst. Die Flüssigkeit geräth alsdann, wenn sie gerade Krystalle absetzen soll, in heftiges Sieden. Leitet man weiter unterchlorige Säure ein, so zeigt die Flüssigkeit das Streben sich zu erhitzen und statt freien Chlors und Triacetojodols bemerkt man wachsende Mengen von Chloressigsäure und Acetylchlorid. Unterbricht man sogleich nach der ungestümen Zersetzung des Diacetojodolchlorhydrins, so bleibt nach dem Verdampfen eine dicke farblose Flüssigkeit, die zu Jodessigsäure erstarrt; läfst man dagegen den Gasstrom einwirken, bis das Gemisch sich nicht mehr merklich erwärmt, so bleibt eine syrupartige, chlorhaltige Säure. — Destillirt man zwischen diesen beiden Zeitpunkten, so erhält man nach einander Acetylchlorid, Essigsäuremethyläther, Essigsäure, Essigsäureanhydrid, Chloressigsäure gemengt mit freiem Jod; zuletzt (bei ungefähr 205°) bleibt eine dicke saure Flüssigkeit, in Wasser in allen Verhältnissen löslich, bei gewöhnlicher Temperatur nicht krystallisirend. Diese Flüssigkeit ist ein Gemenge von Jodessigsäure mit der erwähnten chlorhaltigen Säure und einer jodhaltigen Säure, die sich durch die Leichtigkeit auszeichnet, mit der sich ihr Barytsalz beim Kochen in Jodbaryum und eine *syrupartige Säure* spaltet. Zur Reindarstellung dieser letzten wurde der Destillationsrückstand mit Wasser verdünnt, mit Barythydrat übersättigt und zum Kochen erhitzt. Die stark alkalische Lösung wurde nach wenigen Minuten wieder sauer; es wurde nun während des Kochens

Triaceto-jodol.

Baryt zugefügt, bis die Flüssigkeit alkalisch blieb. Der Ueberschufs von Baryt wurde mit Kohlensäure entfernt und mit Alkohol ein amorphes, pflasterartiges Barytsalz ausgefällt, während Jodbaryum in Lösung blieb. Diefs Salz, durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Ausfällen mit Alkohol gereinigt, wurde mit einer ungenügenden Menge Schwefelsäure zersetzt, das Filtrat verdunstet und die zurückbleibende syrupartige Säure durch Aether, worin sie leicht löslich ist, vom überschüssigen Barytsalz befreit. Die ätherische Lösung, im Vacuum verdunstet, hinterläfst die Säure als syrupartige, nicht krystallisirende Flüssigkeit. Bei 120° getrocknet verliert sie Wasser und verwandelt sich in eine saure, amorphe Masse, starr in der Kälte, schmelzend über 100° und in Wasser löslich. Auf einem Platinblech erhitzt bläht sie sich auf und verbrennt unter Hinterlassung von Kohle mit einem Geruch, ähnlich wie ihn die Weinsäure giebt. Der feste Körper gab bei der Analyse Zahlen, die zur Formel $Є_6H_{10}Θ_8$ führen. In Eigenschaften und Zusammensetzung nähert er sich der Zuckersäure, mit der er isomer oder identisch ist; er kann auch als *Triglycolsäure* $\left.\begin{matrix}(Є_2H_2Θ)_3\\ H_4\end{matrix}\right\}Θ_5$ betrachtet werden. (?) Bei einem anderen Versuche, der kurz nach der heftigen Einwirkung unterbrochen wurde, theilte man die syrupartige Masse, in Wasser gelöst, in 2 Theile. Der eine lieferte, in der Kälte mit Baryt gesättigt und im Vacuum verdunstet, zuerst jodessigs. Baryt und dann eine Krystallisation des Barytsalzes der erwähnten jodhaltigen Säure mit etwas jodessigs. Baryt. Diese Säure konnte noch nicht rein erhalten werden, doch scheint sie nach den Analysen und besonders nach der Formel ihres Spaltungsproducts die Zusammensetzung $Є_6H_9JΘ_6$ zu besitzen. — Die zweite Partie wurde mit kohlens. Kalk unter Kochen neutralisirt; die filtrirte Lösung gab beim Eindampfen reichliche Mengen von feinen weifsen Nadeln des *Kalksalzes* $Є_6H_9Ca_3Θ_8 + H_2Θ$. Dieses Salz, mit einer unzureichenden Menge

Triacetodol. Schwefelsäure zersetzt, lieferte eine halbflüssige, in Wasser und Aether lösliche Säure, der (bei 105° getrocknet) die Formel $C_6H_{12}O_8$ zukommt. Das *Barytsalz* krystallisirt leicht in durchscheinenden harten, in Wasser ziemlich löslichen Prismen und hat bei 120° getrocknet die Zusammensetzung $C_6H_9Ba_3O_8 + H_2O$. Wird die neue Säure auf 140° erhitzt, so verliert sie Wasser und verwandelt sich in eine feste, krystallinische, lösliche Säure $C_6H_8O_6$, die wahrscheinlich mit Baeyer's (1) Aceconitsäure identisch ist, während die syrupartige Säure wahrscheinlich dessen Citracetsäure ist. — Hat die Einwirkung der unterchlorigen Säure lange genug gedauert, so wird alles Jod der Jodessigsäure frei und der syrupartige Rückstand der Destillation (200°) besteht aus der Säure $C_6H_9ClO_6$, deren Barytsalz sich beim Kochen in Chlorbaryum und eine ebenfalls *syrupartige Säure* $C_6H_{10}O_7$ ($= C_6H_{12}O_8 - H_2O$) spaltet, welche in geringen Mengen auch bei den vorhergehenden Operationen gefunden wurde. Das Barytsalz ist nach dem Verdunsten ein dicker Syrup, der nach mehreren Stunden zu einer krystallinischen Masse ($C_6H_7Ba_3O_7 + H_2O$) erstarrt.

Essigsäure. F. Lossen (2) hat die Essigsäure durch directe Oxydation in Oxalsäure übergeführt. 1 Th. essigs. Natron wird mit 1 Th. Natronhydrat und 2 Th. übermangans. Kali's in wenig Wasser gelöst und eingekocht. Die trockene Mischung wird unter stetem Umrühren bis zu einer Temperatur, bei der oxals. Kali noch nicht zersetzt wird, so lange erhitzt, bis eine Probe sich nicht mehr mit grüner Farbe löst. Aus der Lösung kann sodann der oxals. Kalk erhalten werden. Man kann den Vorgang durch folgende Gleichung ausdrücken :

$$Mn_2K_2O_8 + C_2H_3NaO_2 = 2MnO_2 + C_2O_4K_2 + NaHO + H_2O.$$

(1) Jahresber. f. 1864, 397; dagegen f. 1865, 394. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 174; Zeitschr. Chem. 1869, 153; Bull. soc. chim. [2] XI, 311.

Essigäther.

Ueber die Wirkung der Alkalimetalle auf neutrale Aetherarten weichen die Angaben der Chemiker wesentlich von einander ab. Nach Löwig und Weidmann (1) entwickelt Natrium aus Essigäther, worin es sich allmälig löst, kein Wasserstoffgas, während Geuther (2), sowie später Frankland und Duppa (3) annehmen, dafs das Natrium hierbei eine ihm äquivalente Menge von Wasserstoffgas entbinde. J. A. Wanklyn, der schon früher (4) die Angabe Löwig und Weidmann's bestätigt gefunden hatte, kommt jetzt wieder darauf zurück und theilt folgende nähere Angaben (5) mit.

0,3 Grm. Natrium entwickelte, indem es sich in Essigäther löste, nur 23 CC. Wasserstoffgas, während die äquivalente Menge 140 CC. betragen würde. Essigs. Amyläther mit 0,6 Grm. Natrium bis zum Verschwinden desselben erhitzt, gab keine Spur von Wasserstoffgas. Auch aus Buttersäure-Aethyläther (47 Grm. davon mit 7,5 Grm. Natrium und 40 CC. reinem Aether) wurde kein Wasserstoffgas erhalten. Ebenso fand beim Auflösen von Natrium in Valeriansäure- und Benzoësäure-Aethyläther keine Gasentwickelung statt.

Da nun Geuther gezeigt hat, dafs das Hauptproduct der Einwirkung des Natriums auf Essigäther die Zusammensetzung $C_6H_9NaO_3$ hat, so mufs eine andere Gleichung als die von Geuther gegebene von seiner Entstehung Rechenschaft geben und Wanklyn giebt ihr folgenden Ausdruck :

$$3\,(C_2H_3O\,.\,OC_2H_5) + 4\,Na = 3\,(C_2H_3O).Na + 3\,(C_2H_5O\,.\,Na).$$

Es entstehen daher hiernach aus 3 Mol. Essigäther 3 Mol. Aethernatron. Wanklyn unterstützt diese Glei-

(1) Berzelius' Jahresber. XXI, 425. — (2) Jahresber. f. 1863, 324; f. 1865, 302. — (3) Jahresber. f. 1865, 305. — (4) Jahresber. f. 1864, 461. — (5) Chem. News XVIII, 121, 281; Rep. Br. Ass. f. 1868, 46; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 43; Zeitschr. Chem. 1868, 673.

Essigäther. chung durch folgenden Versuch : 2,4 Grm. Natrium wurden in überschüssigem Essigäther (und Aether) gelöst, hierauf Wasser zugesetzt, worauf 1,80 Grm. Natrium als ätzendes und essigs. Natron erhalten wurden, 0,6 Grm. Natrium also in die Verbindung $C_6H_9NaO_3$ übergeführt waren. Diefs ist aber gerade 1/4 der ganzen Natriummenge.

Wanklyn bezeichnet die Verbindung $C_6H_9NaO_3$, welche Geuther *äthyldiacets. Natron*, Frankland und Duppa *Natracetonkohlensäureäthyl* nennen, als *Natriumtriacetyl*, indem Er hervorhebt, dafs man sie als eine Verbindung von 1 Atom trivalenten Natriums mit 3 At. Acetyl (C_2H_3O) betrachten könne. Man könnte derselben Verbindung auch die Constitutionsformel :

$$\begin{matrix} NaO \\ H_3C \end{matrix} \Big> C \Big< \begin{matrix} CO \,.\, CH_3 \\ CO \,.\, CH_3 \end{matrix}$$

geben, doch lassen sich gegen alle diese Formeln Bedenken erheben.

Auch E. Lippmann (1) hat sich mit demselben Körper beschäftigt. Nachdem Er zuerst in derselben Weise, wie Frankland und Duppa, die Einwirkung des Natriums auf Essigäther möglichst erschöpft hatte, behandelte Er den Rückstand mit Acetylchlorid, zog mit Aether aus und destillirte den Auszug. Er erhielt so bei 180 bis 185° die von Geuther als *Aethyldiacetsäure* bezeichnete Substanz, welche Er mit Frankland als *Acetonkohlensäureäther* bezeichnet.

Es gelang Lippmann nicht, Salze dieser s. g. Säure darzustellen. Natrium entwickelt daraus stürmisch Wasserstoffgas, unter Bildung der bekannten Natriumverbindung. Lippmann giebt folgende Constitutionsformel dieses Körpers $C \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ O \\ CH_2(CO \,.\, C_2H_5O) \end{matrix} \right.$ und bemerkt, „dafs darin die

(1) Wien. Acad. Ber. LVIII, 308; Zeitschr. Chem. 1869, 28; Chem. Centr. 1869, 373.

Essigäther.

beiden Atomigkeiten des Sauerstoffs nicht gesättigt erscheinen" (?). Beim Eintröpfeln von Brom in die ätherische Lösung des Körpers verschwand dieses ohne Bildung von Bromwasserstoff und beim Verdunsten blieb eine ölige hellgelbe Flüssigkeit von angreifendem Geruch, die bei 100° nicht, wohl aber in höherer Temperatur sich zersetzte. Eine Analyse stimmte nahe mit der Formel $Ɵ_6H_{10}Br_2Ɵ_3$ überein.

Das durch Behandlung mit Natrium erhaltene äthyldiacets. Natron wurde in Essigäther gelöst, mit einer Lösung von Sublimat in Essigäther vermischt, wobei ein voluminöser Niederschlag sich abschied. Nach dem Entfernen des beigemengten Chlornatriums mit Wasser blieb eine in Weingeist, Aether, sowie in Wasser unlösliche weifse amorphe Substanz zurück, deren Analyse zu der Formel $Ɵ_6H_8HgƟ_3$ führte, nach welcher 1 At. Natrium und 1 At. Wasserstoff der Natriumverbindung durch 1 At. Quecksilber ersetzt worden wäre. Durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff soll daraus unter Abscheidung von Schwefelquecksilber wieder die s. g. Aethyldiacetsäure erhalten worden sein. Vertheilt man die Quecksilberverbindung in Aether und fügt langsam Brom zu, so löst sie sich, während die Farbe des Broms verschwindet. Beim Verdunsten hinterbleibt eine schwere gelblich gefärbte, heftig riechende Flüssigkeit, welche über 100° sich zersetzt. Ihre Analyse ergab den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt annähernd der Formel $Ɵ_6H_8Br_2HgƟ_3$ entsprechend.

Aethernatron und Aetherarten.

A. Geuther (1) untersuchte das Verhalten des Aethernatrons zu den Aethern einiger organischen Säuren. — Zu einer frisch bereiteten Lösung von Aethernatron wurde reiner, über Natrium rectificirter Essigäther zugesetzt : es entstand eine geringe Menge eines Niederschlags

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. IV, 241 ; Zeitschr. Chem. 1868, 652 ; Chem. Centr. 1868, 630.

Aethernatron und Aetherarten.

von essigs. Natron, bedingt durch etwas Feuchtigkeit; eine Verbindung von Essigäther mit Aethernatron [Beilstein (1)] entsteht unter diesen Verhältnissen nicht. Der Essigäther liefs sich unverändert abdestilliren, das Aethernatron hinterblieb krystallinisch. — Als Aethernatron mit Essigäther vier Stunden lang auf 130° erhitzt und die Lösung von dem auch hier auftretenden essigs. Natron abfiltrirt wurde, schieden sich im Filtrate, nach dem Abdestilliren des Alkohols und Essigäthers, beim Erkalten Krystallnadeln von äthyldiacets. Natron aus. Die Aethyldiacetsäure (2) wurde durch ihren Siedepunkt (170 bis 190°), durch die Reaction mit Eisenchlorid und die Analyse der Säure und des Kupfersalzes nachgewiesen. Der Verlauf der Reaction ist ausdrückbar durch die Gleichung :

$$C_2H_5NaO + 2\,C_4H_8O_2 = C_6H_9O_3Na + 2\,C_2H_6O.$$

Alkohol vermindert die Ausbeute an Aethyldiacetsäure, wie durch Versuche nachgewiesen wurde; durch Erhitzen im Oelbad von Alkohol befreites Aethernatron lieferte daher beim Erhitzen mit Essigäther auf 128° das Salz in viel gröfserer Menge (1/3 der berechneten Menge), als das weingeisthaltige Aethernatron. Aufser der Aethyldiacetsäure wurde eine kleine Menge höher siedender, beim Erkalten krystallisirender Säure erhalten, die auch bei den früheren Versuchen beobachtet war, Dehydracetsäure. Aus Alkohol krystallisirt zeigte die leicht sublimirende Säure den Schmelzpunkt 109°. Die Anwesenheit von Aethylessigsäure, Diäthylessigsäure oder Diäthyldiacetsäure konnte nicht beobachtet werden.

Bei der Einwirkung von Aethernatron auf Ameisenäther scheidet sich etwas ameisens. Natron ab, und der Aether wird vollständig in Kohlenoxyd und Alkohol zerlegt, wie diefs auch Löwig und Weidmann (3) und

(1) Jahresber. f. 1859, 444. — (2) Jahresber. f. 1865, 302. — (3) Pogg. Ann. L, 111.

später Greiner (1) für die Einwirkung von Natrium auf Ameisenäther zeigten. — Ebenso zerfällt Oxaläther (1 M.Gt.) unter dem Einfluſs des Aethernatrons (1 M.Gt.) in Kohlenoxyd und Kohlensäureäther. Da jedoch letzterer durch Aethernatron selbst zersetzt wird, wurden bei einem zweiten Versuche 1 MGt. Aethernatron auf 2 MGt. Oxaläther angewendet. Der Versuch, in einer Wasserstoffatmosphäre vorgenommen, lieferte neben einer viel gröſseren, nahezu der doppelten Ausbeute an Kohlensäureäther noch Ameisensäureäther und eine farblose, in Aether lösliche krystallinische Säure in ganz geringer Menge, ferner zwei braune flockige in Aether unlösliche Säuren. Die Zusammensetzung der in Wasser löslichen Säure drückt Geuther durch die Formel $\mathrm{C_{12}H_{14}O_6}$ aus; der in Wasser unlöslichen Säure giebt Er die Formel $\mathrm{C_7H_6O_3}$, sie hat die Eigenschaften von Löwig's (2) „Nigrinsäure". Auſserdem entsteht ätherkohlens. Natron. Die Zersetzung des Oxaläthers durch Natrium erfolgt also, wie die des Ameisensäureäthers, unter vorheriger Bildung von Aethernatron. — Aethernatron mit Kohlensäureäther auf 120° erhitzt liefert ätherkohlens. Natron und Aether. — Aethernatron wirkt auf reinen Benzoëäther bei 120° nicht ein; wird dagegen auf 160° erhitzt, so entsteht neben einer farblosen Flüssigkeit ($\mathrm{C_7H_{10}O}$) und einer festen terpentinähnlichen gelben Masse ($\mathrm{C_{14}H_{16}O}$), die weder Säuren, noch Aetherverbindungen sind, wesentlich benzoës. Natron und Aether. — Die von Geuther gegebenen Formeln dieser Körper drücken annähernd die gefundene Zusammensetzung aus. Die Einwirkung des Aethernatrons ist also hier stets die des Natriums, indem letzteres bei der Einwirkung stets zuerst in das erstere übergeht.

Aethernatron und Aetherarten.

Auch J. A. Wanklyn (3) hat gefunden, daſs Aether-

(1) Jahresber. f. 1866, 300. — (2) Pogg. Ann. L, 120. — (3) Chem. News XVIII, 143.

Aethernatron und Aetherarten. natron beim Erhitzen mit Ameisensäure-Aethyläther reichliche Entwickelung von Kohlenoxydgas hervorbringt und zugleich Weingeist frei wird. Es bestätigt ferner die Angabe von Löwig und Weidmann, dafs beim Zusammenkommen von Natrium mit Ameisensäure-Aethyläther nur Kohlenoxydgas und kein Wasserstoffgas entwickelt werde (wie Greiner (1) gefunden haben will). Wanklyn fand, dafs 1 Aeq. Natrium über 3 ƐΘ gasförmig entwickelt. Da hierbei Weingeist entsteht, so ist es zunächst nicht einzusehen, warum dieser nicht durch das Natrium unter Wasserstoffentwickelung in Aethernatron übergeführt werden sollte.

Wanklyn vermuthet, dafs zunächst Natriumtriformyl und Aethernatron entstehe :

$$3(\text{ƐHΘ} . \text{ΘƐ}_2\text{H}_5) + 4\,\text{Na} = 3\,\text{ƐHΘ} . \text{Na} + 3(\text{Ɛ}_2\text{H}_5\text{Θ} . \text{Na}),$$

dafs aber hierauf das Natriumtriformyl in Kohlenoxyd und Methyloxydnatron zerfalle :

$$3\,\text{ƐHΘ} . \text{Na} = 2\,\text{ƐΘ} + \text{ƐH}_3 . \text{ΘNa}.$$

Bis jetzt ist das Auftreten von Methylalkohol noch nicht nachgewiesen.

Wanklyn führt fernerhin an, dafs nach Versuchen von Dittmar Oxalsäureäther durch Aethernatron unter Entwickelung von Kohlenoxydgas in Kohlensäureäther übergeführt werde.

A. Geuther (2) vermuthet, dafs die von Frankland und Duppa (3) synthetisch dargestellte *Aethylessigsäure* durch eine secundäre Einwirkung von Aethyldiacetsäureäther auf Aethernatron und Essigäther gebildet werde, und dafs mithin die Existenz eines Natriumessigäthers durchaus überflüssig und unzulässig sei. In der That gelang es ihm, aus einer Mischung von Aethyldiacetäther

(1) Jahresber. f. 1866, 300. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. IV, 570; zum Theil Zeitschr. Chem. 1868, 58. — (3) Jahresber. f. 1865, 305.

Aethernatron und Aetherarten.

(1 Mol.), Essigäther (2 Mol.) und reinem alkoholfreiem Aethernatron (2 Mol.) durch Erhitzen auf 120° in zugeschmolzenen Röhren Aethylessigsäureäther (Buttersäureäther) zu erhalten. Der durch reichlich ausgeschiedenes essigs. Natron breiig gewordene alkalisch reagirende Röhreninhalt wurde mit Aether herausgespült und mit einer dem Natrium entsprechenden Menge verdünnter Essigsäure zerlegt. Die abgeschiedene ätherische Schicht hinterliefs, nach dem Abdestilliren von Aether und Essigäther im Wasserbad, eine gelbe Flüssigkeit, die fast gänzlich unter 195° überging und einen dunkeln harzartigen Rückstand hinterliefs, also wohl keinen Diäthyldiacetsäureäther enthielt, dessen Siedepunkt zwischen 210 und 212° liegt. Die zwischen 119 und 150° siedenden Antheile lieferten bei 100° mit Barytwasser zerlegt, wobei nur eine kleine Menge eines bei ungefähr 150° siedenden Oeles (wohl Diäthylessigsäureäther) unzersetzt blieb, mehr oder weniger reinen, in breiten Nadeln krystallisirenden äthylessigs. Baryt. Am reinsten gab ihn der bei 119 bis 122° übergehende Antheil; derselbe war also zum gröfsten Theil Aethylesigsäureäther, und geht also *der Aethyldiacetsäureäther durch Aethernatron unter Mitwirkung von Essigäther wirklich in Aethylessigsäureäther über.* Der zuerst bei 150 bis 195° siedende Antheil ging bei der Rectification fast vollständig zwischen 175 und 180° über, indem ein geringer, beim Erkalten krystallisirender Rückstand von Dehydracetsäure blieb. Das zwischen 175 und 180° Uebergehende war nur Aethyldiacetsäure, ohne den Aether derselben. — Bei Anwendung von gleichen Mischungsgewichten wurde fast noch einmal so viel des zwischen 119 und 123° übergehenden Productes erhalten, und war der zwischen 119,5 und 121° siedende Theil fast reiner Aethylessigäther. Aus der zwischen 130 und 160° destillirenden Menge lieferte der zwischen 150 und 160° übergehende Theil mit Barythydrat bei 150° zersetzt kohlens. Baryt und ein amorphes durchsichtiges, sehr leicht in Wasser lösliches Barytsalz, äthylessigs. Baryt, mit etwas essigs. Baryt ge-

33*

Aethernatron und Aetherarten.

mengt, aber wohl frei von diäthylessigs. Baryt. Diäthylessigsäureäther hatte sich also hier nicht gebildet; eben so wenig Diäthyldiacetsäureäther; denn die über 180° siedende Flüssigkeit verringerte sich bei der Rectification immer mehr, indem sie in niedriger siedende Aethyldiacetsäure und krystallisirende Dehydracetsäure zerlegt wurde. Als der letzte Rest mit Barythydrat bei 100° zerlegt wurde, entstand viel gewöhnliches Aceton, aber nur eine Spur durch gesättigte Chlorcalciumlösung Abscheidbares, das dem Geruch nach Aethylaceton zu sein schien.

Geuther entwickelt mehrere Formelgleichungen, welche die bei der Einwirkung von Aethyldiacetsäureäther, Essigäther und Aethernatron stattfindenden Umsetzungen darstellen sollen; wir führen nur folgende Gleichung an, welche das Auftreten von Buttersäureäther erklärt:

Aethyldiacetäther		Essigäther		Aethernatron		Buttersäureäther		Essigs. Natron
$C_6H_9(C_2H_5)O_3$	+	$C_2H_3(C_2H_5)O_2$	+	C_2H_5ONa	=	$2\,C_4H_7(C_2H_5)O_2$	+	$C_2H_3NaO_2$

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, daſs unter den von Frankland und Duppa eingehaltenen Verhältnissen Aethyldiacetäther, Essigäther und Aethernatron auf einander einwirken konnten. Inzwischen muſs auch schon die Reaction zwischen Essigäther, Jodäthyl und Aethernatron zur Bildung von Buttersäureäther genügen, da, wie Geuther fand (S. 512), Essigäther und Aethernatron äthyldiacets. Natron liefern. Man kann daher von der jedenfalls sehr verwickelten Einwirkung des Natriums auf Essigäther folgende einzelne Momente hervorheben:

1) $3(C_2H_3O \, . \, C_2H_5O) + 4\,Na = C_6H_9NaO_3 + 3\,C_2H_5ONa$;

2) $C_2H_5ONa + 2\,(C_2H_3O \, . \, C_2H_5O) = C_6H_9NaO_3 + 2\,C_2H_6O$

und somit im Ganzen:

3) $9(C_2H_3O \, . \, C_2H_5O) + 4\,Na = 4\,C_6H_9NaO_3 + 6\,C_2H_6O$.

Das Natrium kann nun weiter auf den entstandenen Weingeist einwirken und Aethernatron bilden, wodurch sich die von Wanklyn beobachtete, unter den von ihm eingehal-

Aethernatron und Aetherarten.

tenen Verhältnissen nur geringfügige Wasserstoffentwickelung erklärt.

Die Entstehung des Buttersäureäthers könnte, wie erwähnt, durch Einwirkung von Essigäther und Aethernatron nach folgender einfachen Gleichung erfolgen :

Essigäther		Aethernatron		Buttersäureäther		essigs. Natron		Weingeist
$2\,C_4H_8O_2$	+	C_2H_5ONa	=	$C_6H_{12}O_2$	+	$C_2H_3O_2Na$	+	C_2H_6O.

Die von Frankland und Duppa gefundene Diäthylessigsäure (Isocapronsäure) würde dann einer weiteren analogen Einwirkung des Aethernatrons auf Buttersäureäther ihre Entstehung verdanken. Buttersäureäther nebst Essigsäureäther auf Aethernatron einwirkend, kann entsprechend wie Gleichung 2) eine Enstehung von s. g. Diäthylacetonkohlensäure veranlassen :

Essigäther		Buttersäureäther		Aethernatron				
$(C_2H_3O \,.\, C_2H_5O)$	+	$C_4H_7O \,.\, C_2H_5O$	+	C_2H_5ONa	=	$C_8H_{13}NaO_3$	+	$2\,C_2H_6O$.

Chlorpropionsäure.

J. Y. Buchanan (1) destillirt zur Darstellung der Chlorpropionsäure 1 Mol. milchs. Kalk mit 2 Mol. Phosphorchlorid, und versetzt das über 111° übergegangene Gemenge von Lactylchlorid und Phosphoroxychlorid unter sorgfältiger Abkühlung mit ein Viertel seines Gewichts an Wasser. Nach 2 bis 3 Stunden ist das Gemisch homogen und bei der Destillation trennt sich, wenn alle Salzsäure entwichen ist, die Flüssigkeit in zwei Schichten, von denen die obere zwischen 180 und 186° übergeht und reine Chlorpropionsäure ist, während die untere Schicht aus zäher Phosphorsäure besteht. Nur auf diesem Wege erhält man direct reine Chlorpropionsäure. Die Chlorpropionsäure ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit, von schwachem Geruch, greift die Haut an und hinterläſst auf Papier einen

(1) Compt. rend. LXVI, 1157; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 169; Zeitschr. Chem. 1868, 522.

Jodpropionsäure.

serigen kalten Lösung von Maleïnsäure metallisches Zink, so löst diefs sich allmälig ohne Wasserstoffentwickelung und man erhält triklinoëdrische Krystalle des sauern *maleïns. Zinks*, $\left.\begin{matrix}C_4H_3O_4\\C_4H_3O_4\end{matrix}\right\}Zn + 2H_2O$, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren, gegen 108° schmelzen und sich alsdann zersetzen. Dieselben Krystalle erhält man durch Kochen von Maleïnsäure mit kohlens. Zink und Hinzufügen einer gleichen Menge Maleïnsäure zum Filtrat. In der Lösung des Zinksalzes wurde die *gewöhnliche Bernsteinsäure* nachgewiesen :

$$3\,C_4H_4O_4 + Zn = (2\,C_4H_3O_4)Zn + C_4H_6O_4.$$

Läfst man Zink länger auf die Lösung des freien Zinksalzes wirken, namentlich beim Erwärmen, so scheidet sich gewöhnliches bernsteins. Zink aus. Trotzdem glaubt der Verfasser der Maleïnsäure die Formel $\begin{matrix}CH_2\\ \| \\ C\left\{\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}\right.\end{matrix}$ geben zu müssen, wonach sie durch Addition von Wasserstoff Parabernsteinsäure liefern müfste. — Auch die Fumarsäure liefert bei analoger Behandlung fumars. Zink, $(2\,C_4H_3O_4)Zn$, in vierseitigen Prismen, die beim Kochen zu dem pulverförmigen Salz zerfallen. In der Lösung läfst sich gewöhnliche Bernsteinsäure nachweisen.

H. Wichelhaus und Eller (1) theilen mit, dafs β-Jodpropionsäure beim Behandeln mit Ammoniak sowie mit Cyankalium das Jod leicht austauscht, die entstehenden Producte jedoch schwer zu gewinnen sind. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Jodpropionsäure entsteht *nur* Jodpropionsäureäther.

Buttersäure und Valeriansäure.

O. Veiel (2) findet, im Widerspruch mit einer früheren Angabe (3), dafs nach partieller Sättigung einer

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 25; Zeitschr. Chem. 1868, 219; Chem. Centr. 1869, 318. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 163. — (3) Jahresber. f. 1849, 333.

Mischung von Buttersäure und Valeriansäure mit Kali oder Natron, bei der Destillation letztere Säure übergeht und erstere Säure von dem Alkali zurückgehalten wird.

Valeriansäure.

C. Stalmann (1) kann zwischen den Salzen der künstlichen und natürlichen Valeriansäure, insbesondere zwischen den Chininsalzen, mit einer einzigen Ausnahme keine Unterschiede finden. Er verwendete natürliche Säure von 175° C. Siedepunkt und künstliche aus Amylalkohol mit einem Siedepunkt von 174°,6 C. Deren Baryt-, Strontian-, Zink- und Chininsalze (letzteres hat die Formel $G_{20}H_{24}N_2O_2 . G_5H_{10}O_2$, nicht $G_{20}H_{24}N_2O_2$, $^1/_2H_2O$, $G_5H_{10}O_2$ wie Lucian Bonaparte (2) angiebt) stimmen völlig überein, nur krystallisirt das Barytsalz der künstlichen Säure nicht, während das der natürlichen Säure in grofsen Blättern $G_5H_9O_4Ba + H_2O$ leicht zu erhalten ist; die Säuren sind also nicht identisch.

Da Stalmann nicht untersuchte, ob der von ihm zur Darstellung der Valeriansäure benutzte Alkohol optisch wirksam war, eben so wenig die Säure selbst auf ihr Rotationsvermögen prüfte, so liegt die Vermuthung nahe, dafs Er mit einem Gemenge von optisch wirksamen und optisch unwirksamen Substanzen operirte, wodurch Seine Angaben werthlos werden.

A. Pedler (3) bestätigte auf experimentellem Weg die Vermuthung von Frankland und Duppa (4), dafs optisch- activer Amylalkohol bei der Oxydation optisch-active Valeriansäure, inactiver Amylalkohol inactive Valeriansäure geben werde. Die beiden Amylalkohole wurden nach Pasteur's (5) Verfahren getrennt und mit doppelt-chroms. Kali und Schwefelsäure oxydirt, die Säuren mit

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 129; Zeitschr. Chem. 1868, 558; Bull. soc. chim. [2], X 406. — (2) J. pr. Chem. XXX, 305. — (3) Chem. Soc. J. [2] VI, 74; Zeitschr. Chem. 1868, 281; Chem. Centr. 1868, 374; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 243; J. pr. Chem. CIV, 382. — (4) Jahresber. f. 1867, 396. — (5) Jahresber. f. 1855, 614.

Valeriansäure. kohlens. Natron neutralisirt, eingedampft und mit Schwefelsäure zersetzt. Die aus dem inactiven Alkohol erhaltene Säure siedet bei 175° C., hat den Geruch und Geschmack der gewöhnlichen Valeriansäure und ist ohne Wirkung auf polarisirtes Licht; sie ist wahrscheinlich identisch mit Frankland und Duppa's Isopropylessigsäure. Die Säure aus links drehendem Amylalkohol siedet bei etwa 170° und hat Geruch und Geschmack der inactiven Säure, doch dreht sie in einer 50 Cm. dicken Schicht die Polarisationsebene um 43° nach Rechts. Die optisch-active Säure ist viel weniger beständig und giebt bei der Oxydation leicht Kohlensäure und Essigsäure.

Capronsäure. J. C. Sticht (1) zeigt, daſs bei der Buttersäuregährung auch *Capronsäure* sich bildet. — Zur Darstellung derselben unterbrach Er die Destillation von roher Buttersäure (aus Johannisbrod durch Gährung erhalten), sowie keine reine Buttersäure mehr überging. Der Rückstand wurde mit etwas Wasser und freiem Dampf destillirt : das Destillat bestand aus einer oberen öligen und einer unteren wässerigen Schicht, welch letztere verdünnte Buttersäure war. Die ölige Schicht wurde mit Wasser von Buttersäure befreit, mit Kochsalz entwässert und rectificirt. Bei 187° begann die Flüssigkeit zu sieden; es ging etwas Wasser und ölige Säure über, dann stieg der Siedepunkt bis 198° und blieb constant, wobei bloſs Capronsäure überging, bis ganz am Schlusse Verkohlung eintrat. Es wurden so aus 1000 Pfd. Johannisbrod 5 Pfd. ölige farblose Säure erhalten. Die Capronsäure riecht schweiſsartig, etwas nach Essigsäure, der Geruch haftet lang an den Fingern; auf der Zunge macht sie einen weiſsen Fleck. Das spec. Gew. bei 27° ist 0,925. Sie löst sich leicht in concentrirter Buttersäure und Schwefelsäure und wird durch Wasser wieder

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 70; Zeitschr. Chem. 1868, 220.

abgeschieden. Das aus der Säure dargestellte Barytsalz zeigte die Zusammensetzung des caprons. Baryts. Da die Capronsäure hiernach durch Gährung sich zu bilden schien und Er sie früher auch schon in Fuselöl (aus Mais) gefunden hatte, so liefs Er Kartoffelstärke, zu Kleister gekocht, mit Kreide und magerem Fleisch 14 Tage lang bei 38° stehen, wobei eine besonders Anfangs lebhafte Gährung stattfand; nach dieser Zeit wurde die Kalkverbindung mit kohlens. Natron zersetzt und aus dem Natronsalze die Aethylverbindung dargestellt. Diese wurde über ziemlich concentrirte Kalilauge rectificirt, wobei nur sehr wenig Butteräther, aber aller Essigäther und etwa anwesender Capronsäureäther zersetzt werden sollte. Aus der rückständigen Lauge wurde durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Waschen mit Wasser, worin sie nicht erheblich löslich ist, die Capronsäure gewonnen. Es wurden so aus 200 Pfd. Stärke 12 Unzen Capronsäure erhalten. — Die Capronsäure, wie die Buttersäure, sind nicht schon im Johannisbrod enthalten, sondern bilden sich erst durch die Gährung.

Capronsäure.

J. A. Wanklyn und R. Schenk (1) stellten die Capronsäure synthetisch aus Natriumamyl und Kohlensäure dar, gemäfs der Gleichung :

$$NaC_5H_{11} + CO_2 = C_6H_{11}NaO_2.$$

Nach Frankland und Duppa's Verfahren wurde Quecksilberamyl (2) und hieraus Zinkamyl (3) dargestellt und diefs mit Natrium in einer zugeschmolzenen Glasröhre im Wasserbad erhitzt, wobei sich unter Zinkabscheidung Natriumamyl bildete. — Beim Zuleiten der Kohlensäure fand Wärmeentwickelung statt. Nach Beendigung der Einwirkung wurde Wasser zugesetzt und die resultirende

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 31; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 120; Zeitschr. Chem. 1868, 281; Chem. Centr. 1868, 287; J. pr. Chem. CIV, 320; N. Arch. pharm. nat. XXI, 261. — (2) Jahresber. f. 1863, 471. — (3) Jahresber. f. 1863, 473.

Lösung des Natriumsalzes im Wasserbad zur Trockne verdampft. Der Rückstand gab bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure eine ölige, nach Capronsäure riechende Flüssigkeit. Durch Auflösen in Barytwasser wurde hieraus caprons. Baryt erhalten, woraus auch das Silbersalz dargestellt wurde.

Glyoxylsäure.

In Betreff der Constitution und Zusammensetzung der *Glyoxylsäure* (Glyoxalsäure) sind zwei Ansichten aufgestellt worden. Ihre Formel wird entweder :

$$C_2H_2O_3 = \begin{array}{l} COH \\ | \\ CO.OH \end{array} \quad \text{oder} \quad C_2H_4O_4 = \begin{array}{l} CH(OH)_2 \\ | \\ CO.OH \end{array}$$

geschrieben. Nach letzterer Formel wären an demselben Kohlenstoffatom 2 Atom Hydroxyl gebunden, wofür bis jetzt kein weiteres Beispiel vorliegt.

W. H. Perkin und B. F. Duppa (1) stellten zur Entscheidung dieser Frage einige Versuche an. Die Darstellung der Glyoxylsäure geschah aus Dibromessigsäure nach folgendem Verfahren (2). Um reine Dibromessigsäure zu erhalten, wird rohe, mit Monobromessigsäure und Bromwasserstoff verunreinigte Dibromessigsäure in einer Retorte auf 140 bis 150° erhitzt und langsam Alkohol zugesetzt; es bildet sich sofort Dibromessigäther, der mit etwas Monobromessigäther, Wasser und Alkohol übergeht. Hierzu wird unter Vermeidung jedes Ueberschusses Ammoniak in kleinen Portionen gegeben und stets geschüttelt. Bei mehrstündigem Stehen scheiden sich Krystalle von Dibromacetamid ab, die von der Mutterlauge getrennt, mit kaltem Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser gereinigt werden. Zur Ueberführung des Amids in das Silbersalz wird es mit viel Wasser versetzt und nach und nach unter Schütteln Kalilauge zugefügt,

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 197; J. pr. Chem. CIV, 406; Chem. Centr. 1868, 472; Zeitschr. Chem. 1868, 424; Bull. soc. chim. [2] X, 254. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 375.

Glyoxylsäure.

wobei das Amid im Ueberschufs bleiben und gut gekühlt werden mufs, da sich sonst Bromkalium bildet. Die stark ammoniakalische Lösung des Kalisalzes wird vom überschüssigen Amid abfiltrirt, mit verdünnter Salpetersäure neutralisirt und schwach angesäuert, mit Silbernitrat völlig ausgefällt und mehrere Stunden stehen gelassen. Der Niederschlag, mit kaltem Wasser gewaschen, ist reines Silberdibromacetat. — Diefs Silbersalz wird mit viel Wasser auf 100° erhitzt, so lange noch Bromsilber abgeschieden wird, die abfiltrirte Flüssigkeit enthält die Bromglycolsäure in Lösung. Die Säure wird in das Kalisalz übergeführt und diefs mit Silberlösung gefällt. Durch Kochen des so erhaltenen Silberbromglycolats mit Wasser erhält man neben Bromsilber Glyoxylsäure. Zur Vergleichung ihrer Salze mit denen der Debus'schen (1) Glyoxylsäure wurde Alkohol mit Salpetersäure oxydirt und daraus glyoxyls. Kalk und glyoxyls. Silber dargestellt; beide stimmten mit dem Kalk- und Silbersalz der von den Verfassern dargestellten Säure völlig überein, nur wurde das Silbersalz der Debus'schen Säure vom Licht geschwärzt, was jedoch leicht von einer kleinen Verunreinigung herrühren konnte. Eine characteristische Reaction ist das Verhalten des Anilinsalzes. Wird eine Lösung von glyoxyls. Kalk mit einer Lösung von oxals. Anilin versetzt und vom oxals. Kalk abfiltrirt, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, die jedoch beim Kochen oder bei mehrstündigem Stehen einen hellorangegelben Niederschlag absetzt. Das Kalksalz lieferte Zahlen, die der Formel $\Theta_2H_3Ca\Theta_4$, das Silbersalz solche, die der Formel $\Theta_2H_3Ag\Theta_4$ entsprachen. Beide Säuren sind also identisch. — Zur weiteren Feststellung der Formel diente noch Folgendes. Kaliummonobromacetat zerfällt beim Erhitzen in Glycolid und Bromkalium :

$$\Theta_2H_2Br\Theta_2K = \Theta_2H_2\Theta_2 + KBr.$$

(1) Jahresber. f. 1856, 560 und f. 1859, 495.

Glyoxylsäure.

Silberdibromacetat liefert hierbei Bromsilber und Bromglycolid. Erhitzt man Silberdibromacetat mit wasserfreiem Aether in einer zugeschmolzenen Röhre, so erhält man ein gelbes Pulver, ein Gemenge von Bromsilber und Bromglycolid (der Aether enthält nichts gelöst) :

$$\begin{cases} CHBr_2 \\ COOAg \end{cases} = \left.\begin{matrix} CHBr \\ CO \end{matrix}\right\} O + AgBr.$$

Diefs gelbe Pulver ist in Wasser völlig unlöslich, liefert aber mit Baryt- oder Kalihydrat die Bromglycolate :

$$\left.\begin{matrix} CHBr \\ CO \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} M \\ H \end{matrix}\right\} O = \begin{cases} CHBr.OH \\ COOM \end{cases},$$

oder mit einem Ueberschufs davon gekocht die Bromide, Oxalate und Glycolate. — Analog dieser Umwandlung mufs Silberbromglycolat beim Erhitzen Bromsilber und ein *Anhydrid* liefern und nicht eine *Säure*. Trockenes bromglycols. Silber liefert beim Erhitzen mit wasserfreiem Aether in einer Röhre ein in Aether unlösliches neutrales gelbes Pulver, während Glyoxylsäure, wenn gebildet, in Lösung sich vorgefunden hätte. Wasser löste nichts vom gelben Pulver, aber mit Barythydrat gekocht gab es die Zersetzungsproducte der Glyoxylsäure, ein Oxalat und ein Glycolat. Das gelbe Pulver war daher ein Gemenge von Bromsilber mit dem Glyoxylsäureanhydrid (Glyoxylid) :

$$\underset{\text{Silberbromglycolat}}{\begin{cases} CHBr.OH \\ CO.OAg \end{cases}} = \underset{\text{Glyoxylid.}}{\left.\begin{matrix} CH.OH \\ CO \end{matrix}\right\} O} + AgBr$$

Trockenes bromglycols. Silber lieferte beim Erhitzen mit wasserfreiem Alkohol in einer Röhre im Wasserbad eine klare Lösung und ein gelbes Pulver. Die Lösung war völlig neutral; doch wurde das damit getränkte Lackmuspapier beim Befeuchten mit Wasser roth gefärbt, was von der Zersetzung des dabei nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Glyoxylid}}{C_2H_2O_3} + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O = \underset{\text{Glyoxylsäureäther}}{C_2H_3O_4.C_2H_5}$$

gebildeten Aethers herrührte. Beim Verdunsten der Flüssigkeit im Vacuum blieb eine dicke neutrale Flüssigkeit,

Glyoxylsäure.

völlig löslich in Wasser, dem sie sofort saure Reaction mittheilte. Bei dem Versuch sie zu destilliren zersetzte sie sich. Daraus wurde das Kalksalz dargestellt, welches die characteristische Reaction der Glyoxylsäure lieferte. — Trockenes Calciumglyoxylat mit Fünffach-Bromphosphor destillirt lieferte Bromwasserstoff und ein flüssiges Gemenge von Phosphoroxybromid und einer anderen Substanz. Das Gemenge wurde in kleinen Portionen mit überschüssigem Alkohol versetzt und hierauf mit viel Wasser ein schweres Oel abgeschieden. Diefs Oel, mit Wasser gewaschen, zeigte die Eigenschaften des Dibromessigäthers und lieferte mit Ammoniak eine reichliche Krystallisation von Dibromacetamid. Es war also die durch Einwirkung des Phosphorbromids entstandene, mit dem Phosphoroxybromid gemischte Flüssigkeit, Dibromacetylbromid gewesen :

$$\left\{\begin{matrix} CH(OH)_2 \\ COOH \end{matrix}\right. + 3\,PBr_5 = \left\{\begin{matrix} CHBr_2 \\ COBr \end{matrix}\right. + 3\,POBr_3 + 3\,HBr$$

Glyoxylsäure — Dibromacetylbromid.

Nach allem diesem entscheiden sich Perkin u. Duppa für die Formel der Glyoxylsäure $\left\{\begin{matrix} CH(OH)_2 \\ COOH \end{matrix}\right.$; $C_2H_2O_3$ ist das Anhydrid (Glyoxylid) $\left.\begin{matrix} CO \\ CH(OH) \end{matrix}\right\}O$, und das von Debus (1) analysirte Ammoniaksalz $C_2H_5NO_3$ betrachten Sie als *Amidverbindung*.

Das Glyoxylid entsteht auch neben Bromnatrium, wenn man sorgfältig getrocknetes bromglycols. Natron im Luftbad auf 120 bis 130° erhitzt :

$$\left\{\begin{matrix} CHBr(OH) \\ COONa \end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix} CH(OH) \\ CO \end{matrix}\right\}O + NaBr.$$

Es ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich in heifsem Wasser unter Bildung von Glyoxylsäure, in wässerigem Ammoniak unter Bildung des Ammoniaksalzes.

(1) Jahresber. f. 1859, 496.

Glyoxylsäure.

Die Versuche von Perkin und Duppa entscheiden die von ihnen vertretene Ansicht über die Constitution der Glyoxylsäure schon deshalb nicht, weil sie die Zusammensetzung des von Ihnen als *Glyoxylid* bezeichneten Products nicht ermittelt haben. Es könnte zunächst ebensowohl ein condensirtes Anhydrid, z. B. $\begin{matrix}\mathrm{C\Theta H} & & \mathrm{C\Theta H} \\ | & & | \\ \mathrm{C\Theta} - & \Theta & - \mathrm{C\Theta}\end{matrix}$ gewesen sein. Die Analogie desselben mit Glycolid ist ferner um so weniger beweisend, als für diesen Körper selbst das Moleculargewicht noch nicht festgestellt ist. Die Existenz des *Ammoniaksalzes*, $C_2H(NH_4)\Theta_3$, welches durch doppelten Austausch sogleich in das Silbersalz übergeht, scheint weit entscheidender für die Formel $C_2H_2\Theta_3$ zu sprechen, sowie auch durch die Verbindung (1) der Glyoxylsäure mit saurem schwefligs. Natron ihre aldehydische Natur hervortritt.

Diglycolsäure.

W. Heintz (2) vertheidigt Seine Constitutionsformel der Diglycolsäure $\left.\begin{matrix}C_2H_2\Theta \\ \left.\begin{matrix}C_2H_2\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix}\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ gegen Kolbe's (3) Einwürfe. Es sei hiermit auf Seine Abhandlung verwiesen und nur erwähnt, daſs die Darstellung eines Acetyldiglycolsäureäthers nicht gelang und daſs Er durch Erhitzen von Monochloressigäther, Chlornatrium und Alkohol neben viel Glycolsäureäther auch Diglycolsäureäther erhielt, dessen Darstellung durch Erhitzen von Glycolsäureäther mit Monochloressigäther jedoch nicht zu bewerkstelligen war.

Milchsäure.

E. Erlenmeyer (4) fand, daſs die Gährungsmilchsäure bei mehrstündigem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° in Aldehyd und Ameisensäure zerfällt.

N. von der Brüggen (5) versuchte den Diäthyläther einer Dimilchsäure darzustellen. Milchsäureäther, aus

(1) Jahresber. f. 1863, 365. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 188; Zeitschr. Chem. 1869, 155. — (3) Jahresber. f. 1867, 428. — (4) Zeitschr. Chem. 1868, 343; Bull. soc. chim. [2] X, 259. — (5) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 224; Zeitschr. Chem. 1869, 251; Chem. Centr. 1869, 970.

Milchsäure.

sogenannter wasserfreier Milchsäure und Alkohol dargestellt, wurde mittelst Natrium in Natriummilchsäureäther verwandelt und dieser mit Chlorpropionsäureäther auf 110° bis 120° erhitzt. Das ölige Product, das sich bei etwa 200° gröfstentheils zersetzt, wurde, nach Entfernung des Chlornatriums mittelst Wasser, im evacuirten Destillationsapparat durch Erhitzen auf 110° vom Chlorpropionsäureäther befreit, und zeigte nahezu die der Formel $\mathrm{C_{10}H_{18}O_5}$ entsprechende Zusammensetzung. Durch Alkalien zersetzt lieferte der Aether etwas Aethylmilchsäure, hauptsächlich aber Milchsäure. Mit Ammoniak lieferte er einen ölartigen Kōrper, dessen Zusammensetzung nahezu der Formel $\mathrm{C_8H_{15}NO_4}$ entsprach, woraus durch Alkalien ebenfalls Milchsäure und Aethylmilchsäure erhalten werden kann. Von der Brüggen war hierbei von der Ansicht ausgegangen, dafs der Milchsäureäther durch Natrium in Natriummilchsäureäther übergehe, und dafs dieser mit Chlorpropionsäureäther (aus Milchsäure dargestellt) folgende Umsetzung erleide :

$$\begin{array}{ccccccc} \mathrm{CH_3} & & \mathrm{CH_3} & & \mathrm{CH_3} \quad\quad \mathrm{CH_3} & & \\ | & & | & & | \quad\quad\quad\quad | & & \\ \mathrm{CH.ONa} & + & \mathrm{CH.Cl} & = & \mathrm{CH-O-CH} & + & \mathrm{NaCl.} \\ | & & | & & | \quad\quad\quad\quad | & & \\ \mathrm{CO.OC_2H_5} & & \mathrm{CO.OC_2H_5} & & \mathrm{CO.OC_2H_5}\ \mathrm{CO.OC_2H_5} & & \end{array}$$

Natriummilchsäureäther — Chlorpropionsäureäther — Dimilchsäureäther

Bei Berücksichtigung der Thatsache, dafs der Essigäther bei der Behandlung mit Natrium sehr verschiedenartige Producte liefert, läfst sich annehmen, dafs der Milchsäureäther unter denselben Einflüssen auch nicht eine so einfache Umsetzung erleiden wird, wie sie von der Brüggen erwartete.

Aethylcrotonsäure.

E. Th. Chapman und M. H. Smith (1) unterwarfen Aethylcrotonsäure (nach Frankland und Duppa (2) aus Diäthoxalsäureäther dargestellt) der beschränkten Oxy-

(1) Phil. Mag. [4] XXXVI, 290; J. pr. Chem. CVI, 248. — (2) Jahresber. f. 1865, 383.

dation (1). Sie liefert hierbei Essigsäure, Kohlensäure und Wasser genau nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_2 + O_7 = 2\,C_2H_4O_2 + 2\,CO_2 + H_2O.$$

Brenztraubensäure.

J. Wislicenus (2) liefs 1 Mol. Brenztraubensäure mit 1 Mol. Brom in zugeschmolzenen Röhren, in Eiswasser gekühlt, aufeinander einwirken. Da das entstandene Additionsproduct der leichten Zersetzbarkeit wegen nicht untersucht werden konnte, so stellte Er auf quantitativ synthetischem Wege fest, dafs sich hierbei *Dibrommilchsäure* bildet:

$$\underset{\text{Brenztraubensäure}}{\begin{cases}CH_3\\CO\\COOH\end{cases}} + Br_2 = \underset{\text{Monobrombrenztraubensäure}}{\begin{cases}CH_2Br\\CO\\COOH\end{cases}} + HBr = \underset{\text{Dibrommilchsäure}}{\begin{cases}CH_2Br\\CBrOH\\COOH\end{cases}},$$

so dafs also ein Substitutions- und Additionsvorgang stattfindet. Mit Natriumamalgam erhält man daraus die gewöhnliche Milchsäure. Läfst man die Dibrommilchsäure an feuchter Luft zerfliefsen, so bildet sich Monobrombrenztraubensäure, $C_3H_3BrO_3$. V. Stadnicki erhielt durch Auflösen von Dibrommilchsäure in Wasser und Verdunsten im Vacuum Krystalle, deren Analyse zur Formel einer *Dibromdimilchsäure* $C_6H_8Br_2O_5$ führte, welche Formel jedoch nicht weiter controlirt wurde.

Unter der Bezeichnung *Ketonsäuren* begreift H. Wichelhaus eine Anzahl von Säuren (3), die sich dadurch auszeichnen, dafs sie $CO.OH$ mit CO direct verbunden enthalten. Wie Er mittheilt (4), ist es Ihm jetzt gelungen, diese Säuren durch eine einfache Reaction auf Aceton zurückzuführen.

Erwärmt man Brenztraubensäure mit etwas Wasser und 1 oder 2 Mol. Brom in zugeschmolzenen Röhren im

(1) Jahresber. f. 1867, 338. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 208; Chem. Centr. 1869, 138; Zeitschr. Chem. 1869, 254. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1867, 404. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 263; Chem. Centr. 1869, 154; Zeitschr. Chem. 1869, 254.

Brenztraubensäure.

Wasserbad, so verschwindet die Farbe des Broms und unter Freiwerden von Bromwasserstoff entstehen *Mono-* oder *Dibrombrenztraubensäure*, von welchen namentlich die letztere untersucht wurde. Sie scheidet sich zum Theil schon beim Erkalten krystallinisch aus und wird durch Schütteln mit Aether der Lösung völlig entzogen. Sie wird in farblosen flachen rhombischen Tafeln krystallisirt erhalten, die oft beträchtliche Gröfse erreichen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $Є_3H_2Br_2Θ_3 + H_2O$. Das Krystallwasser verlieren sie leicht, schon an trockener Luft. Die trockene Säure krystallisirt in feinen langen Nadeln und schmilzt bei 89 bis 91°.

Bei der Darstellung dieser Säure bemerkt man öfters die Abscheidung von Oeltropfen, deren Menge sich beträchtlich vermehrt, wenn man länger als nothwendig erhitzt. Diese beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Tropfen bestehen aus *Pentabromaceton* (1) $Є_3HBr_5Θ$. Sein Schmelzpunkt wurde zu 74° gefunden. Es entsteht durch secundäre Wirkung der Bromwasserstoffsäure auf Dibrombrenztraubensäure :

$$ЄHBr_2.ЄΘ.ЄΘ.ΘH + 3\,HBr = ЄHBr_2.ЄΘ.ЄBr_3 + 2\,H_2Θ.$$

Die Dibrombrenztraubensäure geht bei vorsichtiger Behandlung mit Silberoxyd und Wasser in *Mesoxalsäure* über. Durch Schütteln mit Aether entzieht man diese Säure der wässerigen Lösung und erhält sie beim Verdunsten in dünnen farblosen Säulen. Das daraus dargestellte *Kalksalz* $Є_3ЄaΘ_5 + 3\,H_2Θ$ war in Wasser leicht löslich und verlor das Krystallwasser bei 100°. Erwärmt man mit Silberoxyd und Wasser, so wird Silber reducirt, es entweicht Kohlensäure und Oxalsäure wird gebildet.

Beim Erwärmen mit wässerigem Ammoniak geht die Dibrombrenztraubensäure in *Imidobrenztraubensäure*, $ЄH.NH - ЄΘ - ЄΘ.ΘH$, über. Diese krystallisirt nur un-

(1) Jahresber. f. 1864, 330.

Brenztraubensäure.

deutlich und ist von schwach saurer Natur; mit salpeters. Salzen vereinigt sie sich nach Art des Glycocolls. Mit einer Lösung von salpeters. Silber giebt sie einen weifsen käsigen Niederschlag, $\mathrm{C_3H(NH)O_3Ag + NO_3Ag}$.

Die *Monobrombrenztraubensäure* liefs sich nicht rein erhalten; sie bildet einen Syrup, der fortwährend partiell, unter Ausgabe von Bromwasserstoff, sich zersetzt. Bei der Behandlung mit Silberoxyd findet, selbst in der Kälte, lebhafte Entwickelung von Kohlensäure statt und zuletzt erhält man nur essigs. Silber.

Wichelhaus giebt dem von Wislicenus aus Brenztraubensäure erhaltenen Bromadditionsproduct (vgl. S. 530) die Structurformel $\mathrm{CH_3 - CBr . OBr - CO . OH}$ und folgert, dafs die durch Austreten von HBr hieraus entstehende Säure nur isomer mit der Monobrombrenztraubensäure ist.

Wichelhaus erwähnt ferner, dafs Er bei der Destillation von brenztraubens. Salzen (für sich oder mit essigs. Salzen gemengt), statt des erwarteten *Diacetyls* nur Brenzweinsäure erhalten habe.

Dicarbonsäuren.

Berthelot (1) bewerkstelligt die Umwandlung zweibasischer Säuren in einbasische mittelst Jodwasserstoff. Wird z. B. die Bernsteinsäure mit einer zur Umwandlung in Butylenhydrür ungenügenden Menge Jodwasserstoff auf 280° erhitzt, so bildet sich massenhaft reine Buttersäure :

$$\mathrm{C_4H_6O_4 + 3\,H_2 = C_4H_8O_2 + 2\,H_2O}.$$

Oxalsäure.

Die Verwandlung der Kohlensäure in Oxalsäure konnte bis jetzt nur auf einem Umweg bewerkstelligt werden, indem man z. B. die Kohlensäure durch Kalium und Wasser in ameisens. Kali und dieses durch Schmelzen mit Kalihydrat in oxals. Kali überführte. Wie Drechsel (2)

(1) Bull. soc. chim. [2] IX, 455; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 376; Zeitschr. Chem. 1868, 566. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVI,

Oxalsäure.

zeigte, ist diese Umwandlung auch direct ausführbar, indem man durch einen Kolben, worin reines Natrium nebst frisch ausgeglühtem Quarzsand sich befindet, einen raschen Strom trockener Kohlensäure leitet, während man im Sandbad bis zur Temperatur des siedenden Quecksilbers erhitzt. Nach einigen Stunden ist alles in eine dunkle pulverige Masse verwandelt, die nach dem Erkalten der Luft dargeboten, und nachdem das überschüssige Natrium sich oxydirt hat, mit Wasser ausgezogen wird. Man fällt hierauf die Oxalsäure mit Chlorcalcium und Essigsäure aus. Aus 60 Grm. Natrium erhielt Drechsel hierbei 6 Grm. oxals. Kalk.

Man kann auch 2procentiges Kaliumamalgam in einem Kohlensäurestrom zum Sieden erhitzen, und erhält hierbei reichlich oxals. Kali. Der chemische Vorgang in seiner einfachsten Form ist ausdrückbar durch die Gleichung:

$$2 ӨӨ_2 + 2 Na = Ө_2Ө_2(ӨNa)_2.$$

A. Claus (1) fand die Angabe von A. H. Church (2), daſs bei der Reduction der Oxalsäure mit Zink und verdünnter Schwefelsäure neben Glycolsäure eine der Essigsäure isomere, erst über 100° schmelzbare Säure entstehe, nicht bestätigt. Nachdem $^1/_2$ Pfd. Oxalsäure, 4 Pfd. Zink und Wasser unter häufigem Zusatz verdünnter Schwefelsäure 14 Tage lang erhitzt worden waren, schied die mit überschüssigem Kalk versetzte Lösung beim Verdunsten erst Gyps, dann glycols. Kalk ab, und die Mutterlauge lieferte essigs. Kalk, der in Bezug auf Krystallform, Krystallwasser und seine chemischen Reactionen durchaus mit dem gewöhnlichen essigs. Kalk übereinstimmte. Claus fand weiter, daſs die Essigsäure aus Glycolsäure durch Behandlung mit Zink

140; Zeitschr. Chem. 1868, 120; J. pr. Chem. CIV, 312; Chem. Centr. 1869, 336; Bull. soc. chim. [2] X, 121; Chem. Soc. J. [2] VI, 121; N. Arch. ph. nat. XXXI, 260; N. Rep. Pharm. XVII, 372. — (1) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 253; J. pr. Chem. CIV, 500; Bull. soc. chim. [2] X, 265; Chem. Centr. 1869, 318. — (2) Jahresber. f. 1863, 369.

Oxalsäure. und Schwefelsäure erhalten wird. Es erfolgt also die weitere Reduction an demselben Kohlenstoffatom, wie die erste:

$CO.OH$	$CH_2.OH$	CH_3
$\vert$	$\vert$	$\vert$
$CO.OH$	$CO.OH$	$CO.OH$
Oxalsäure	Glycolsäure	Essigsäure.

Bernsteinsäure. Nach H. Byk (1) bildet die Isobernsteinsäure (Parabernsteinsäure) beim Erhitzen auf 150° kein Anhydrid, sondern spaltet sich vollständig in Kohlensäure und Propionsäure. Durch Brom wird sie, leichter als die gewöhnliche Bernsteinsäure, in die einfach gebromte Säure verwandelt, die beim Behandeln mit Ammoniak Asparaginsäure zu liefern scheint.

Anknüpfend an Seine frühere Abhandlung (2) sieht H. Wichelhaus (3) den Grund der Thatsache, dafs aus Aethylidenchlorid Bernsteinsäure (Aethylendicarbonsäure) statt der erwarteten Aethylidenbicarbonsäure erhalten wird, darin, dafs aus Aethylidenchlorid zwar Aethylidencyanid gebildet, dieses jedoch sogleich in das isomere Aethylencyanid umgewandelt wird.

H. Kämmerer (4) beobachtete die Verhältnisse, unter denen der citracons. Kalk amorph oder krystallisirt erhalten wird. Dampft man die durch Sättigen der freien Säure mit Kalkwasser erhaltene Lösung bis zur Trockene ein, so erhält man das amorphe oder doch nicht erkennbar krystallinische Salz. Löst man diefs in der gerade nöthigen Menge kalten Wassers auf und überläfst die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so scheiden sich allmälig Krystalle aus, die man von Zeit zu Zeit herausnehmen mufs, da die Lösung leicht schimmelt. Die Krystalle erscheinen entweder treppenförmig an einander gereiht oder

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 514; Bull. soc. chim. [2] XI, 158. — (2) Jahresber. f. 1867, 461. — (3) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 281. — (4) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 325; J. pr. Chem. CVI, 250; Zeitschr. Chem. 1869, 252.

in strahlig gruppirten Nadeln und von perlmutterähnlichem Glanz. Das krystallisirte Salz hat die Formel $Ca(C_5H_4O_4) + 5H_2O$. Da die Krystalle ungemein leicht verwittern, so hat Lassaigne (1) wahrscheinlich schon theilweise verwittertes Salz analysirt und daher 1 Mol. Krystallwasser weniger gefunden.

Bernsteinsäure.

H. Kämmerer (2) erhielt bei Zersetzung des äpfels. Silberoxyds durch Kochen mit Wasser reichliche Mengen von Aepfelsäure unter Ausscheidung von Silber; ein weiterer Zusatz von Silberoxyd veränderte das Resultat nicht.

Aepfelsäure.

A. Strecker (3) hat eine neue Synthese der Traubensäure (oder inactiver Weinsäure) mitgetheilt. *Glyoxal* wird mit verdünnter Blausäure und wenig Salzsäure in einer mit Rückflufskühler versehenen Retorte zum Kochen erhitzt und von Zeit zu Zeit Salzsäure zugefügt. Versetzt man hierauf mit überschüssiger Kalkmilch, so entsteht ein in Essigsäure nur zum Theil löslicher Niederschlag. Der darin unlösliche Theil besteht wesentlich aus traubens. Kalk. Durch Kochen mit überschüssigem kohlens. Kali wurde er zersetzt und die Lösung mit Essigsäure angesäuert, worauf schwer lösliche Krystalle von *saurem traubens. Kali* sich abschieden. Die daraus isolirte Säure $C_4H_6O_6 + H_2O$ zeigte genau die Reactionen der Traubensäure, es ist aber fraglich ob sie in eine Rechts- und Linksweinsäure spaltbar ist. Sie scheint mit der von Kekulé (4) aus *Bibrombernsteinsäure* erhaltenen Säure identisch zu sein. Die Entstehung der Säure erklärt sich nach der Gleichung:

Weinsäure.

$$C_2H_2O_2 + 2\,CNH + 4\,H_2O = C_4H_6O_6 + 2\,NH_3.$$

Zugleich bestätigt diese Bildungsweise die Constitutionsformel der Weinsäuregruppe:

(1) Gmelin's Handb. V, 502. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 327. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 216; Chem. Centr. 1868, 894; Bull. soc. chim. [2] X, 257. — (4) Jahresber. f. 1860, 256.

Weinsäure.

$$\begin{array}{l} ƟH(ƟH)(ƟƟ.ƟH) \\ | \\ ƟH(ƟH)(ƟƟ.ƟH). \end{array}$$

Obige Säure ist ganz verschieden von der sogenannten Glycoweinsäure Schöyen's (1).

Nach G. Fleury (2) entstehen die dem Brechweinstein analogen Weinsäuredoppelsalze stets, wenn man in saurer oder alkalischer Lösung Weinsäure mit einem Sesquioxyd- und einem Protoxydsalz in Berührung bringt. Löst man z. B. in einer mit Natronlauge übersättigten Weinsäurelösung salpeters. Wismuth durch Schütteln, so erhält man eine Flüssigkeit, die stark mit Wasser verdünnt, durch Kalk-, Baryt-, Magnesiasalze u. s. w. entweder unmittelbar oder nach kurzer Zeit gefällt wird. Für die Eisenoxyd-, Chromoxyd- und Aluminiumoxydsalze ist es vortheilhaft, die Lösung mit Essigsäure anzusäuern. Die so erhaltenen Niederschläge sind gewöhnlich flockig, etwas klebrig, weifs oder gefärbt, je nach der Natur der Basen; zuweilen ist der Niederschlag sofort krystallinisch, häufiger verwandelt er sich in der Mutterlauge in Krystalle. Diese Verbindungen sind in Wasser äufserst wenig löslich, löslich in Säuren, besonders Mineralsäuren, und eben so in Natronlauge. Einige verändern sich am Licht, andere wechseln die Farbe unter dem Einflufs der Luft. — Eben so besitzen die Aepfel- und Citronsäure die Fähigkeit, unter denselben Bedingungen dem Brechweinstein analoge Verbindungen zu bilden. — Qualitativ wurden untersucht die weins. Wismuthoxyddoppelsalze mit Kalk, Baryt, Magnesia, Mangan, Zink und Kupfer; die weins. Chromoxyddoppelsalze mit Kalk und Baryt und die Eisenoxydkalkdoppelsalze der Weinsäure, Aepfelsäure und Citronsäure.

H. Kämmerer (3) erhielt bei der Zersetzung des weins. Silbers durch kochendes Wasser, Destilliren und Neutrali-

(1) Jahresber. f. 1864, 393. — (2) Compt. rend. LXVII, 957. — (3) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 328.

Weinsäure.

siren des Destillats mit Barytwasser kohlens. Baryt und ein zweites in mikroscopischen, an einem Ende zugespitzten Nadeln krystallisirtes lösliches Baryumsalz, das der geringen Menge wegen nicht weiter untersucht werden konnte. Aus dem Destillationsrückstande war die größere Menge der Weinsäure unverändert wieder zu gewinnen.

Wird, nach A. Geuther und H. Riemann (1), zerriebene käufliche Weinsäure mit Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, so beginnt bei 125° die Zersetzung und bei 180° hat sich die Weinsäure völlig in Kohlensäure, Kohlenoxyd, *Pyroweinsäure* $C_5H_8O_4$ und einen kohligen Rückstand zersetzt. Die mit Thierkohle gereinigte Pyroweinsäure schmilzt bei 111° und ist mit der durch trockene Destillation erhaltenen Pyroweinsäure identisch. Beim Erhitzen von mit Bimsstein gemischter Weinsäure auf 200 bis 210° im *Oelbad* wurden 10 pC. der Weinsäure an Pyroweinsäure erhalten. Von den Salzen [vgl. Arppe (2)] wird das *saure Ammoniaksalz* durch Sättigen eines Theils der Säure in wässeriger Lösung mit Ammoniak und Hinzufügen eines gleichen Theils Säure in wasserfreien Krystallblättern erhalten, die sich bei 130° zersetzen. Das *neutrale Barytsalz*, $C_5H_6BaO_4 + 2H_2O$, bildet kleine glänzende Krystalle, ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich und verliert bei 160° sein Krystallwasser. Das *saure Barytsalz* wird wie das Ammoniaksalz dargestellt; zuerst bilden sich Warzen des Arppe'schen Salzes $(C_5H_7O_4)_2 . Ba + 2H_2O$, die Mutterlauge liefert über Schwefelsäure ein Salz mit 3 Mol. Krystallwasser. Bei einer zweiten Darstellung wurden über Schwefelsäure nur Krystallkrusten eines Salzes $(C_5H_7O_4)_2 . Ba + 4H_2O$ erhalten. Das neutrale Bleisalz, $C_5H_6PbO_4 + 2H_2O$, scheidet sich in Nadeln ab beim Vermischen der neutralen Lö-

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. IV, 288; Zeitschr. Chem. 1869, 318. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 510.

Weinsäure.

sungen von pyroweins. Natron und essigs. Blei. — Die Traubensäure verhält sich wie die Weinsäure und liefert ebenfalls Pyroweinsäure. Die Zersetzung beginnt bei 130° und ist bei 160° beendigt.

J. Wislicenus und V. Stadnicki (1) entdeckten in dem zwischen 170° und 210° übergegangenen öligen krystalldurchwachsenen Product der trockenen Destillation der Weinsäure eine neue Säure. Das ölige Product war Pyroweinsäure, die darin enthaltenen nadelförmigen Krystalle die neue Säure, die sie *Pyrotritarsäure* nannten, da sie wahrscheinlich aus 3 Mol. Weinsäure entsteht, nach der Gleichung :

$$3\,C_4H_6O_6 = \underset{\text{Pyrotritarsäure}}{C_7H_8O_3} + 5\,CO_2 + 5\,H_2O.$$

Sie bildet sich stets bei der trockenen Destillation der Weinsäure, am besten bei ziemlich schnell geleiteter Zersetzung, doch stets in sehr geringer Menge, höchstens 1,2 per Mille. Zur Darstellung ist wiederholte Fractionirung der bei 120° bis 180° übergehenden Destillationsproducte erforderlich. Man erhält so zwischen 160° und 170° fast reine Brenztraubensäure und eine Reihe allmälig sich verringender Fractionen zwischen 180° und 210° die theilweise schon beim Erkalten die oben erwähnten nadelförmigen Krystalle absetzen. Diese Producte werden in kochendem Wasser gelöst, unter Umwandlung des beigemengten Brenzweinsäureanhydrids in Hydrat, dann kochend filtrirt durch genäſste Filter, worauf sich beim Erkalten gelbliche Nadeln von Pyrotritarsäure $C_7H_8O_3$ abscheiden, die durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gereinigt werden. Aus den Mutterlaugen krystallisirt Pyroweinsäure aus.

Die reine Säure bildet farblose glasglänzende Nadeln, in etwa 400 Theilen kochendem Wasser löslich, schwieri-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 306; Bull. soc. chim. [2] X, 487; Chem. Centr. 1869, 377; Zeitschr. Chem. 1869, 282.

Weinsäure.

ger in kaltem, leicht löslich in Alkohol und Aether, aus welch' letzterem sie in kurzen dicken Säulen erhalten wird. Die Lösungen reagiren entschieden sauer. Die Säure schmilzt bei 134°,5; sie sublimirt schon unterhalb ihres Schmelzpunktes in Nädelchen und geht mit den Wasserdämpfen leicht über. Von den Salzen sind die der Alkalien in Wasser leicht löslich, wahrscheinlich auch die der alkalischen Erden. Das Blei- und Silbersalz sind weifse, in Wasser fast unlösliche Niederschläge, die beim Stehen unter demselben krystallinisch werden. Um die Molecularformel festzustellen, wurde die Darstellung eines sauren Natronsalzes versucht, die jedoch nicht gelang, so dafs die Formel $C_7H_8O_3$ ein Molecul der Säure darstellt. — Die Einführung von Acetyl in die neue Verbindung gelingt nicht; durch Phosphorchlorid bildet sich ein Chlorid $C_7H_7O_2Cl$, welches jedoch durch Wasser sogleich in die Pyrotritarsäure zurück verwandelt wird. Gestützt auf diese Thatsachen erklären Wislicenus und Stadnicki die Pyrotritarsäure für eine *Ketonsäure* $\left\{\begin{matrix} C_5H_7 \\ CO \\ COOH \end{matrix}\right.$, obgleich durch Wasser und Natriumamalgam kein Wasserstoff eingeführt werden kann. Ihren Eigenschaften nach möchte die Säure vielmehr zu den *aromatischen* gehören.

Citronsäure.

Aus H. Kämmerer's (1) Untersuchung einer Anzahl citrons. Salze entnehmen wir folgende Resultate. Das *Natronsalz*, $2\ Na_3(C_6H_5O_7) + 11\ H_2O$, erhielt Er aufser in den von Heldt (2) beschriebenen Krystallen auch in feinen seideartigen, concentrisch gruppirten Nadeln. — Das *Kalksalz* erscheint nach der Fällung von citrons. Natron mit Chlorcalcium oder Sättigen von Citronsäure mit Kalkwasser unter dem Mikroscop nicht deutlich krystallinisch, geht aber beim Erhitzen auf dem Wasserbad in mikro-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 294; J. pr. Chem. CVI, 214; Zeitschr. Chem. 1869, 234. — (2) Vgl. Gmelin's Handb. d. Chemie V, 833 ff., Suppl.-Bd. 1252 ff.

 scopische lange durchsichtige Nädelchen über, deren Zusammensetzung, wie die des amorphen Salzes, der Formel $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 4 H_2O$ entspricht. — Erwärmt man den analog erhaltenen amorphen Niederschlag von *drittelcitrons. Baryt*, $Ba_3 . (C_6H_5O_7)_2 + 7 H_2O$, auf dem Wasserbad mit viel Wasser, so geht er in ein mikrokrystallinisches Salz über, das aus gleichförmig dünnen, häufig concentrisch gruppirten Nadeln besteht und die Formel $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 5 H_2O$ besitzt. Durch Erhitzen dieses Salzes mit Wasser erhält man mikroscopische, gut ausgebildete klinorhombische Säulen von der Formel $Ba_6(C_6H_5O_7)_4 + 7 H_2O$, das sich an das von Berzelius und Heldt beschriebene $2^1/_2$basische Salz $Ba_5H_2(C_6H_5O_7)_4 + 7 H_2O$ anreiht, welch' letzteres durch Vermischen von essigs. Baryt und Citronsäure und Digeriren des Niederschlags mit Wasser, oder durch Auflösen des drittels. Salzes in Essigsäure und mehrmaliges Eindampfen, in den characteristischen Formen erhalten wird. — Erwärmt man den Niederschlag von drittelcitrons. *Strontian* einige Zeit, so erscheint er unter dem Mikroscop theils aus kleinen Nädelchen, theils aus scheinbar amorphen Klümpchen bestehend. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist $Sr_3(C_6H_5O_7)_2 + 5 H_2O$. Erhitzt man Citronsäure mit essigs. Strontian und Wasser längere Zeit, so wird der anfänglich amorphe Niederschlag krystallinisch und erscheint unter dem Mikroscop aus klinorhombischen Tafeln bestehend. Die Formel desselben ist $Sr_7H_2(C_6H_4O_7)_4 + 11 H_2O$ oder $2 Sr_2(C_6H_4O_7) + Sr_3(C_6H_5O_7)_2 + 11 H_2O$. Erhitzt man diefs Salz mehrere Stunden mit concentrirter Essigsäure, so enthält der Rückstand kurze mikroscopische Prismen von der gleichen Zusammensetzung, während aus der essigs. Lösung das Salz $2 Sr_7H_2(C_6H_4O_7)_4 + 5 H_2O$ in scheinbar amorphem Zustand erhalten wird. Die Existenz eines viermetallischen Strontiansalzes, wenn auch nur in Verbindung mit dreimetallischem Salze, liefert einen sicheren Beweis für die wirkliche Ersetzbarkeit des vierten Wasserstoffatomes in

Citronsäure.

der Citronsäure durch Metalle. — Das *citrons. Kupfer* hat die Formel $2\,Cu_2(C_6H_4O_7) + 5\,H_2O$; im Uebrigen werden die Angaben Heldt's hierüber bestätigt. Aufser dem *Bleisalz* $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$ stellte Er noch ein in mikroscopischen klinorhombischen Säulen mit abgestumpften Endflächen krystallisirtes Salz $Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + 3\,H_2O$ dar. — Das *Zinksalz*, $Zn_3(C_6H_5O_7)_2 + 2\,H_2O$ (Heldt), wurde in mikroscopischen klinorhombischen Prismen erhalten. Giefst man in eine heifse Lösung von schwefels. *Cadmium* eine heifse Lösung von drittelcitrons. Natron, so entsteht eine Anfangs immer wieder verschwindende Fällung. Der bleibende Niederschlag ist zuerst amorph, schmilzt unter der heifsen Flüssigkeit zu einer weichen Masse, die nach mehrstündigem Erhitzen unter der Flüssigkeit sich in mikroscopische dicke Prismen des in kaltem Wasser völlig unlöslichen Salzes $2\,Cd_3(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$ verwandelt. Beim Vermischen der kalten Lösungen erhält man einen amorphen Niederschlag, der beim Stehen unter der Flüssigkeit sich in mikroscopische rhombische Prismen verwandelt. Das amorphe Salz schmilzt beim Erhitzen mit Wasser, das krystallinische nicht mehr. Die Zusammensetzung des lufttrockenen Salzes ist $Cd_3(C_6H_5O_7)_2 + 10\,H_2O$; beim Erhitzen auf 150° erhält es die Zusammensetzung des vorigen, $2\,Cd_3(C_6H_5O_7)_2 + H_2O$, bei 200 ist es völlig wasserfrei. Durch Einengen der Filtrate erhält man krystallinische Ausscheidungen, die unter dem Mikroscop zum Theil aus nadelförmigen Prismen, zum Theil aus klinorhombischen Prismen, den Formen des Salzes $Ba_6(C_6H_5O_7)_4 + 7\,H_2O$ täuschend ähnlich, bestehend erscheinen, so dafs wahrscheinlich zwei Formen vorliegen, deren Zusammensetzung den beiden neu beobachteten Barytsalzen analog ist. — Ein *Magnesiasalz* $Mg_5H_2(C_6H_4O_7)_3 + 8\,H_2O$ oder $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + Mg_2(C_6H_4O_7) + 8\,H_2O$ wird durch Digestion von Citronsäurelösung in der Siedehitze mit überschüssiger kohlens. Magnesia gewonnen. Aus schwefels. Magnesia und drittelcitrons. Natron wurde das Salz

Citronsäure. $Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 9\,H_2O$ in sechsseitigen Prismen mit aufgesetzter Pyramide erhalten, das auch durch Kochen alkoholischer Lösungen von essigs. Magnesia und Citronsäure erhalten werden kann. Durch Auflösen dieses Salzes in heifsem Wasser und Eindampfen erhält man schiefe Säulchen des Salzes $2\,Mg_3(C_6H_5O_7)_2 + 11\,H_2O$. — Von den *Mangansalzen* wird das Heldt'sche $MnH(C_6H_5O_7)$ leicht erhalten, doch hat es die Zusammensetzung $MnH(C_6H_5O_7) + H_2O$. Ein Salz $Mn_3(C_6H_5O_7)_2 + 9\,H_2O$ krystallisirt in licht rosenrothen verzerrten rhombischen Prismen. Wird diefs Salz längere Zeit auf 130° erhitzt, so verliert es sein Krystallwasser und geht zugleich in aconits. Salz über. Wird es nun auf 150° erhitzt, so verpufft es, während es vorher auf 210° erhitzt werden kann, ohne Zersetzung zu erleiden. Aus dem Filtrat der kalt mit kohlens. Mangan gesättigten Citronsäure krystallisirt beim Eindampfen ein Salz $Mn_5H_2(C_6H_4O_7)_3 + 15\,H_2O$ oder $Mn_3(C_6H_5O_7)_2 + Mn_2(C_6H_4O_7) + 15\,H_2O$ in mikroscopischen klinorhombischen Tafeln. Aus den Mutterlaugen des dreimetallischen Salzes läfst sich noch ein Salz $Mn_7H_2(C_6H_4O_7)_4 + 18\,H_2O$ oder $Mn_3(C_6H_5O_7)_2 + 2\,Mn_2(C_6H_4O_7) + 18\,H_2O$ darstellen. Auch das reine viermetallische Mangansalz scheint zu existiren. — Das Silbersalz wird durch Kochen mit Wasser oder Ammoniak zersetzt. — Hieran knüpft Kämmerer noch theoretische Betrachtungen über die Constitution der Citronsäure.

Glutansäure. C. Ritthausen (1) berichtet über die aus Glutaminsäure durch Einwirkung der salpetrigen Säure entstehende, der Aepfelsäure homologe *Glutansäure*, $C_5H_8O_5$ (2). — Glutaminsäure wurde in wenig verdünnter Salpetersäure gelöst und in die Lösung salpetrige Säure eingeleitet, so lange sich noch reichlich Blasen entwickelten; dann sät-

(1) J. pr. Chem. CIII, 239; Zeitschr. Chem. 1868, 529; Chem. Centr. 1868, 414. — (2) Jahresber. f. 1866, 721.

Glutansäure.

tigte man mit Kreide, dampfte die Salzlösung ein und behandelte den syrupösen Rückstand mit kochendem absolutem Alkohol. Die hierbei ungelöst gebliebene Substanz wurde wieder in wenig Wasser gelöst, in viel absoluten Alkohol gegossen, wodurch ein weifses Salz in voluminösen Flocken gefällt, das durch wiederholte analoge Behandlung von allem salpeters. Kalk befreit wurde. — Das Kalksalz ist, im Vacuum getrocknet, eine voluminöse flockige Substanz, leicht löslich in Wasser, unkrystallisirbar und gummiartig, wenn die wässerige Lösung langsam verdunstet. Es ist schwer verbrennlich und hat (bei 100°getrocknet) die Zusammensetzung $\text{Є}_5\text{H}_6\text{Єa}\Theta_5 + {}^1/_2\,\text{H}\Theta$. — Setzt man zu der Lösung des Kalksalzes essigs. Blei, so entsteht ein weifser, dichter, undeutlich krystallinischer Niederschlag, der auch in kochendem Wasser schwer löslich ist. Zur Analyse wurde ein in kleinen Warzen krystallisirtes Bleisalz verwandt, das durch Kochen der freien Säure (mittelst Oxalsäure aus dem Kalksalz erhalten) mit kohlens. Blei gewonnen war. Die Säurelösung wurde mit wenig kohlens. Blei kurze Zeit gekocht, dann rasch filtrirt und im Wasserbad langsam erkaltet. Aus der noch heifsen Flüssigkeit krystallisirten allmälig die Warzen des Salzes $\text{Є}_5\text{H}_6\text{Pb}\Theta_5 + {}^1/_2\,\text{H}_2\Theta$. Kocht man diefs Salz fein gepulvert kurze Zeit mit Wasser, so löst sich nur wenig auf. Wendet man bei der Darstellung überschüssiges kohlens. Blei an, so entsteht ein völlig unlösliches basisches Salz; eben so entsteht eine basische Verbindung, wenn man die mit Ammoniak versetzte Lösung des Kalksalzes mit Bleisalzlösung fällt. — Aus der Kalksalzlösung wurde durch salpeters. Silber ein Silbersalz $\text{Є}_5\text{H}_6\text{Ag}_2\Theta_5 + {}^1/_2\,\text{H}\Theta$ als käsiger Niederschlag gefällt. — Die freie Säure schmeckt stark und nicht unangenehm sauer, möglichst concentrirt bleibt sie weich und schmierig; erst nach Monate langem Stehen über Schwefelsäure scheinen sich einzelne Krystalle zu bilden. Sie ist gewöhnlich etwas bräunlich gefärbt, wird aber durch Thierkohle entfärbt.

Zuckersäure.

Wird nach A. Baltzer (1) Zuckersäureäther [nach Heintz (2)] in krystallinischem Zustand mit Acetylchlorid (mehr als 4 Mol.) übergossen, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur unter gelinder Erwärmung und Entwickelung von Salzsäure Reaction ein, die sich leicht durch schwaches Erhitzen vollendet. Es scheidet sich dabei eine geringe Menge eines kleinkrystallinischen Körpers ab, während die Hauptmasse des Zuckersäureäthers in ein mit Wasser nicht, wohl aber mit Alkohol mischbares Oel verwandelt wird. Das Oel wurde durch kalten Alkohol, worin die Krystalle nicht löslich sind, entfernt und der krystallinische Körper aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Er scheidet sich sehr schnell in Nädelchen ab, die in allen Farben glitzern und denen die Zusammensetzung $\Theta_{10}H_{10}\Theta_8$ zukommt. Dieser krystallinische Körper bildet sich aus Zuckersäure, die dem Aether stets in gewisser Menge in Folge der Einwirkung von Wasser beigemischt ist. In der That wird Zuckersäure schon in der Kälte von Chloracetyl angegriffen, jedoch vollzieht sich die Einwirkung nur allmälig unter schwacher Erwärmung, Aufblähen der Masse und lebhafter Gasentwickelung. Dabei entsteht aus der syrupförmigen Zuckersäure eine weifsliche krystallinische Masse, aus der wie oben ein Oel und der Körper $\Theta_{10}H_{10}\Theta_8$ abgeschieden werden kann. Letzterer bildet ein Haufwerk von feinen, sehr leichten Nadeln. Dieselben besitzen zwischen Papier geprefst Perlmutterglanz; aus alkoholischer Lösung sich abscheidend zeigen sie lebhafte Interferenzfarben. Die Substanz zersetzt sich so leicht, dafs der Schmelzpunkt nicht bestimmt werden konnte. In Wasser und kaltem Alkohol ist sie unlöslich, in kochendem Weingeist löslich. Aether löst wenig, heifser nicht merklich mehr, als kalter. Dieser Körper ist Diacetylzuckersäureanhydrid und bildet sich wohl nach der Gleichung:

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 237; Zeitschr. Chem. 1868, 237; Bull. soc. chim. [2] X, 263. — (2) Jahresber. f. 1858, 251.

$C_8H_{10}O_8 + 4(C_2H_3O.Cl) = C_{10}H_{10}O_8 + 4HCl + 2C_2H_4O_2$. Zuckersäure.

Aus der in Alkohol und Aether löslichen öligen Flüssigkeit, die bei Einwirkung von Chloracetyl auf den Aether entstand, liefs sich kein reiner Körper abscheiden (1).

Die Darstellung des Tetracetylzuckersäureäthers gelingt leicht bei Anwendung der Chlorcalciumverbindung des Zuckersäureäthers. — Zur Darstellung desselben wurden 50 Grm. Chlorcalcium-Zuckersäureäther (unter Anwendung eines aufwärts gerichteten Kühlers) mit etwas mehr als der gleichen Menge Acetylchlorid zusammengebracht. Die Reaction wurde so weit als möglich bei gewöhnlicher Temperatur durchgeführt, nach mehrtägigem Stehen indessen durch Erwärmen im Wasserbad vollendet. Man erhielt so eine homogene gummiartige Masse, die nach 16maliger Extraction mit Aether Chlorcalcium als Rückstand liefs. Bei Destillation der bräunlichen ätherischen Auszüge hinterblieb ein gefärbtes Oel von aromatischem Geruch, das im Vacuum über Schwefelsäure eine krystallinische Masse absetzte. Diese wurde durch Abpressen vom Oele getrennt, welches bei sehr langem Stehen ebenfalls theilweise erstarrte. Die durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte krystallinische Masse ist der Analyse zufolge *Tetracetylzuckersäureäther*, $C_{18}H_{26}O_{12}$ oder $C_4H_4\begin{cases}(O.C_2H_3O)_4\\(COO.C_2H_5)_2\end{cases}$. Er ist geruchlos, von bitterem Geschmack, scheidet sich aus ätherischer Lösung in kleinen prismatischen, aus Alkohol in weit gröfseren tafelförmigen Krystallen ab. Dieselben sind farblos, durchsichtig und zeigen die Combination des klinorhombischen Systems : $\infty P + P\infty + P'\infty + 0P$. In kaltem Wasser ist der Aether unlöslich, in warmem Wasser schmilzt er zu einer klaren

(1) Bei der Darstellung der Zuckersäure wurde die Bildung eines Doppelsalzes von zuckers. Cadmiumoxydkali beobachtet, in Form eines in Wasser leicht löslichen bräunlichen neutralen Syrups, der sich in wässeriger Lösung beim Erhitzen zersetzt.

Zuckersäure. Flüssigkeit, ohne sich zu lösen. In heifsem Alkohol ist er leicht, in kaltem etwas weniger leicht löslich, eben so in Aether. Er schmilzt bei 61°, bleibt längere Zeit hindurch auch beim Erkalten zähflüssig, krystallisirt aber, mit einem Kryställchen zusammengebracht, von diesem aus ziemlich leicht in radialer Anordnung. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge liefert er eine braune Schmiere unter Eintreten einer tiefer greifenden Zersetzung.

Benzoësäure. Bei der Oxydation des *Benzols* hatten mehrere Chemiker (1) eine krystallinische (als Benzensäure bezeichnete) Säure erhalten, der Sie die Formel $G_6H_4O_2$ beilegten. Theoretische Betrachtungen veranlafsten andere Chemiker, die Existenz einer Säure von dieser Zusammensetzung in Zweifel zu ziehen (vgl. Kekulé, Lehrbuch der organ. Chem. II, 519).

L. Carius (2) ist nun in Folge einer ausführlichen Untersuchung, deren vorläufige Resultate (3) wir schon mittheilten, zu dem überraschenden Resultat gelangt, dafs das Benzol bei der Oxydation, unter gewissen Verhältnissen, in *Benzoësäure* und *Phtalsäure* übergeführt werden kann, wonach also die früher als *Benzensäure* bezeichnete Säure nur unreine Benzoësäure war. Als die besten Verhältnisse für diese Verwandlungen giebt Carius folgende an. Etwa zwei Kolben werden mit einer erkalteten Mischung von je 600 Grm. Schwefelsäurehydrat, 120 Grm. Wasser und hierauf mit 100 Grm. Benzol und 100 Grm. sehr fein geriebenem Braunstein beschickt, hierauf stark und öfters geschüttelt und in Wasser von 15 bis 20° gestellt. Nach einigen Tagen destillirt man im Wasserbad das Benzol ab und hat hierauf als Producte der Oxydation im Rückstand 1) Ameisensäure, 2) Benzoësäure, 3) Phtalsäure, wozu noch in geringer Menge weitere Körper kommen.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1861, 428; f. 1865, 327; f. 1866, 340. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 50; Zeitschr. Chem. 1868, 505; Chem. Centr. 1869, 138; Bull. soc. chim. [2] XI, 413. — (3) Jahresber. f. 1867, 607.

Benzoësäure.

Die *Ameisensäure* geht bei der Destillation (nebst etwas Benzoësäure) über und wurde (nach dem Schütteln des Destillats mit Aether) in Bleisalz und Barytsalz verwandelt. Die *Benzoësäure* scheidet sich beim Erkalten des Rückstandes krystallinisch ab und kann durch Schütteln mit Aether der Lösung vollständig entzogen werden. Durch Schütteln der Aetherlösung mit Barytwasser erhält man benzoës. und phtals. Baryt, welcher letztere durch Weingeist niedergeschlagen wird. Der benzoës. Baryt wird endlich durch Umkrystallisiren aus verdünntem Weingeist rein erhalten. Die Benzoësäure war in ihren Eigenschaften und in der Zusammensetzung, sowohl im freien Zustand als auch in den Salzen, mit der natürlichen Benzoësäure völlig übereinstimmend.

Das Benzol, woraus die Benzoësäure erhalten wurde, war vollkommen rein und der nach der ersten Behandlung wieder erhaltene Theil desselben gab bei einer zweiten Oxydation nicht geringere Mengen von Benzoësäure.

Carius nimmt an, dafs die Benzoësäure durch die gleichzeitige Oxydation von 1 Mol. *Ameisensäure* und 1 Mol. *Benzol*, wobei jedes 1 Atom Wasserstoff verliere und die Reste sich vereinigten, entstehe :

$$C_6H_5.H + H.CO.OH + O = C_6H_5.CO.OH + H_2O.$$

In der That gab eine Mischung von ameisens. Natron, concentrirter Schwefelsäure und $^1/_5$ Th. Wasser mit Benzol auf Zusatz von wenig Braunstein bei gelinder Wärme reichlichere Mengen von Benzoësäure, als ohne Zusatz von Ameisensäure. Neben Benzoësäure tritt ferner in erheblicher Menge *Phtalsäure* $C_8H_6O_4$ auf (es ist die früher (1) als *Oxybenzoësäure* bezeichnete Säure). Es ist oben erwähnt, wie man diese Säure nebst der *Benzoësäure* in Form des Barytsalzes erhält. Die durch Weingeist in der wässerigen Lösung erhaltene Fällung wird mit verdünnter

(1) Jahresber. f. 1867, 607.

Benzoësäure. Schwefelsäure zersetzt, die gelöste Säure aber durch Barytwasser wieder in Barytsalz verwandelt und dieses nochmals durch Schwefelsäure zerlegt, die Phtalsäure aber endlich durch Verdunsten der Lösung erhalten. Die reine Phtalsäure bildet monoklinometrische glänzende Krystalle (1); die trockene Säure schmilzt (2) bei 175 bis 180°, wobei sie schon zum Theil in Wasser und Anhydrid zerfällt.

Die Löslichkeit der aus Benzol erhaltenen Phtalsäure war übereinstimmend mit der der Säure aus Naphtalin (bei 11°,5 in 100 Th. Wasser 0,77 Th. Säure). Unter den *Barytsalzen* der Phtalsäure hebt Carius besonders dasjenige hervor, welches man durch Eingiefsen heifser Phtalsäurelösung in überschüssiges kochendes (aber kalt gesättigtes) Barytwasser erhält. Es scheidet sich beim Erkalten in stark glänzenden monoklinometrischen Prismen aus von der Zusammensetzung $C_{24}H_{12}Ba_4O_{13} = 3\ C_8H_4BaO_4 + BaO$.

Aufser den erwähnten Säuren fand Carius eine *amorphe Säure,* welche zunächst mit dem phtals. Baryt gemengt erhalten wird; sie bildet nur mit den Alkalien lösliche Salze; die unlöslichen Salze mit den Erdalkalien und schweren Metallen werden in Gestalt flockiger Niederschläge erhalten. Die Analysen des Barytsalzes und des Bleisalzes führten zu den Formeln $C_{16}H_{14}Ba_3O_{14}$ und $C_{16}H_{14}Pb_3O_{14}$. Endlich wurde noch eine aldehydartige Substanz, welche mit zweifach-schwefligs. Alkalien krystallinische Verbindungen gab, als ein nach Zimmt und bitteren Mandeln riechendes Oel erhalten. Der in Wasser unlösliche Theil des

(1) C. Scheibler (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 125) hat die Krystalle der aus Naphtalin dargestellten Phtalsäure gemessen und theilt Folgendes darüber mit : Sie gehören dem rhombischen System an, zeigen die Achsenverhältnisse $a : b : c = 0{,}3549 : 1 : 0{,}4838$ und die Flächen ∞P, $0P$, $\infty \breve{P} \infty$, $\breve{P} \infty$. — (2) Vgl. Lossen's Angabe, Jahresber. f. 1867, 712.

Oxydationsproducts gab an Ammoniak oder Kalilauge eine *braune humusartige* Substanz ab, welche mit der Gallhuminsäure Aehnlichkeit zeigt.

Benzoësäure.

Carius fand ferner, dafs die Benzoësäure, wenn sie mit Braunstein und Schwefelsäure erwärmt wird, neben viel Kohlensäure stets auch *Ameisensäure* und erhebliche Mengen von *Phtalsäure* liefert. *Bernsteinsäure* (1) konnte hierbei nie gefunden werden. Umgekehrt geht die Phtalsäure beim Erhitzen mit 40 procentiger Jodwasserstoffsäure auf 150° in Benzoësäure und Kohlensäure über. Gesättigte Jodwasserstofflösung giebt unter Abscheidung von Jod und reichlicher Kohlensäureentwickelung einen Kohlenwasserstoff, der seinen Eigenschaften nach als Benzol erkannt wurde.

Benzoësäure wurde schon vor einigen Jahren von P. und E. Depouilly (2) aus Naphtalin, resp. Phtalsäure fabrikmäfsig dargestellt.

Nach R. Wagner (3) wird in der Fabrik von J. Castelhaz die Benzoësäure aus *Naphtalin* nach folgendem, von Laurent herrührenden Verfahren gewonnen. Das Naphtalin wird in die A-Modification des Naphtalinbichlorids übergeführt, dieses durch Oxydation in Phtalsäure verwandelt, aus dem phtals. Ammoniak durch Destillation Phtalimid und aus diesem durch Destillation mit zu Pulver gelöschtem Kalk Benzonitril gewonnen :

$$C_8H_5O_2N + CaO = C_7H_5N + CO_2Ca.$$

Das Benzonitril wird durch Kochen mit Natronlauge in benzoës. Natron übergeführt und hieraus mit Salzsäure die Benzoësäure gefällt.

C. Rump (4) beschreibt einen von Ihm construirten Apparat zur Sublimation der Benzoësäure aus Benzoëharz

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 397. — (2) Jahresber. f. 1865, 328. — (3) Chem. Centr. 1868, 142. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 516; N. Rep. Pharm. XVII, 571.

Benzoësäure. oder unreiner Säure, der nach Seiner Ansicht auch für die Darstellung von Theïn geeignet ist.

Eine von E. Fugger (1) aus Rückständen von Benzoëharz dargestellte *neue (?) Säure* scheint nur *saures weins. Ammoniak* gewesen zu sein. (Die Weinsäure wurde dem Ammoniakauszug zugesetzt.)

Nitrobenzoësäure. Nach einer Mittheilung von N. Zinin (2) ist die von Ihm aus Desoxybenzoïn erhaltene β-Nitrobenzoësäure (3) mit der Paranitrobenzoësäure identisch, ebenso die β-Azobenzoësäure mit der Paraazobenzoësäure.

Oxybenzoësäure. J. Dembey (4) stellte die *Oxybenzoësäure* durch Schmelzen von *Chlorbenzoësäure* (aus Benzoësäure und Antimonperchlorid dargestellt, Schmelzpunkt 153°) mit 3 bis 4 Mol. Aetzkali, Lösen der Schmelze in Wasser und Abscheidung mittelst Salzsäure dar. Aus Aether krystallisirt ist sie eine körnig krystallinische Masse von gelblicher Farbe, die durch Thierkohle völlig weifs erhalten werden kann. Sie schmilzt bei 190 bis 195° und giebt mit Eisenoxydsalzen keine Färbung. Dafs hierbei Oxybenzoësäure entsteht, wurde aufser der Elementaranalyse noch durch Darstellung des Kalksalzes $(\text{G}_7\text{H}_5\Theta_3)_2\text{Ga} + 3\,\text{H}_2\Theta$ und des bei 72 bis 73° schmelzenden Aethyläthers nachgewiesen.

Die Angabe von Kolbe und Lautemann (5), dafs die Chlorbenzoësäure (wie die Chlorsalylsäure) beim Schmelzen mit Kalihydrat *Salicylsäure* gebe, ist hiernach irrthümlich. Dasselbe möchte auch von der Angabe Kekulé's (6) gelten, dafs die *Monobrombenzoësäure* durch Kalihydrat in *Salicylsäure* übergeführt werde. Da die Salicylsäure hierbei nur durch ihre Färbung mit Eisenoxydlösung nachgewiesen wurde, so liegt es nahe zu vermuthen, dafs eine Verunreinigung mit Phenol die Färbung veranlafste.

(1) Chem. Centr. 1868, 367. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 563. — (3) Jahresber. f. 1862, 265. — (4) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 221; Zeitschr. Chem. 1869, 250. — (5) Ann. Chem. Pharm. CXV, 186. — (6) Ann. Chem. Pharm. CXVII, 163.

Oxybenzoësäure.

L. Barth (1) theilt Untersuchungen über die *Oxybenzoësäure* mit. Er empfiehlt die Darstellung aus Sulfobenzoësäure durch Erhitzen des Kalisalzes mit Aetzkali und etwas Wasser; der ätherische Auszug der angesäuerten Schmelze liefert die Oxybenzoësäure in dicken Krusten, die durch Umkrystallisiren von geringen Mengen niederer Fettsäuren und durch Schwefelkohlenstoff von etwas Benzoësäure gereinigt werden. Die Oxybenzoësäure krystallisirt in farblosen prismatischen Nadeln. Auch aus Amidobenzoësäure wird durch Schmelzen mit Kalihydrat etwas Oxybenzoësäure erhalten. — Von den Salzen ist das *Barytsalz* $(\mathrm{C_7H_5O_3})_2\mathrm{Ba}$ leicht zu erhalten; ein Salz $\mathrm{C_7H_4O_3Ba}$ konnte nicht erhalten werden. Das *Ammoniaksalz* $\mathrm{C_7H_5O_3(NH_4)}$ bildet büschelförmig verwachsene Nadeln, eben so das *Cadmiumsalz* $(\mathrm{C_7H_5O_3})_2\mathrm{Cd}$. Das *Kupfersalz* $(\mathrm{C_7H_5O_3})_2\mathrm{Cu} + \mathrm{H_2O}$ krystallisirt in grünlichen Nadeln. Der *Oxybenzoësäureäther* $\mathrm{C_7H_5O_3 . C_2H_5}$ bildet farblose, oft zusammengewachsene Blättchen, die bei 67° schmelzen und destillirbar sind. — Aus der Oxybenzoësäure wurde die Sulfoxybenzoësäure dargestellt und diese nach obigem Verfahren in *Dioxybenzoësäure* übergeführt, die nach dem Ausfällen mit essigs. Blei und Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff in farblosen Nadeln krystallisirte, die sich theilweise in Körnchen und Blättchen verwandelten. Die bei 100° getrocknete Substanz ist $\mathrm{C_7H_6O_4}$, die wasserhaltige $\mathrm{C_7H_6O_4 + H_2O}$. Die so gebildete Dioxybenzoësäure ist mit der *Protocatechusäure* aus Paraoxybenzoësäure identisch. — Mit Brom bildet die Oxybenzoësäure ein Gemisch von *einfach-* und *zweifach-bromirter Säure*, die nicht getrennt werden konnten und mit schmelzendem Kalihydrat wieder in Oxybenzoësäure übergeführt wurden. — Aus den letzten

(1) Wien. acad. Anzeig. 1868, 144; Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LVIII, 292; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 30; Zeitschr. Chem. 1869, 23; Ann. chim. phys. [4] XV, 462; Chem. Centr. 1869, 458; Bull. soc. chim. [2] XI, 416.

Mutterlaugen der Dioxybenzoësäure scheint sich noch etwas Brenzcatechin und Hydrochinon auszuscheiden. — Bezüglich der theoretischen Schlufsfolgerungen wird auf die Abhandlung selbst verwiesen.

Salicylsäure.

H. Hübner und A. Petermann (1) führten die Benzoësäure in Anthranilsäure und Salicylsäure über. — Zunächst zeigten sie, dafs beim Behandeln der Benzoësäure mit Brom nur *eine* bei 153° schmelzende ***Monobrombenzoësäure*** entsteht und dafs die wohlunterschiedenen isomeren Bromnitrobenzoësäuren sich erst beim Nitriren bilden. Das Gemenge von α- und β-Bromnitrobenzoësäure wird in eine siedende Lösung von kohlens. Natron eingetragen; es krystallisirt beim Erkalten zuerst β-bromnitrobenzoës. Natron in grofsen wohlausgebildeten vierseitigen Tafeln, aus gesättigten Lösungen in Nadeln. Am besten vermeidet man einen Ueberschufs von Alkali und legt in die stark eingeengte, mit Alkohol vermischte Lösung einige wohl ausgebildete Krystalltafeln desselben Salzes. Die aus dem mit Alkohol gewaschenen Natronsalz abgeschiedene Säure zeigte den Schmelzpunkt 139 bis 140°. Die Mutterlauge des β-bromnitrobenzoës. Natrons wurde mit Salzsäure zersetzt und die ausgeschiedene Säure, die wegen überschüssig vorhandener α-Säure nicht mehr unter Wasser schmolz, wiederholt mit sehr kleinen Mengen Wasser ausgekocht, bis ein so gut wie unlösliches Pulver zurückblieb. Diefs Pulver wurde in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gefällt und die Säure in diesem lockeren Zustand noch einmal ausgekocht. Die so erhaltene α-Säure schmolz bei 250°. Die Ausbeute an α-Säure ist theilweise deshalb so gering, da man nur einen Theil vollständig von der β-Säure trennen kann. — Die Nitrosäure wurde mit Zinn und Salzsäure nach folgendem Verhältnifs zusammengebracht :

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 129; Zeitschr. Chem. 1868, 205, 546.

$C_7H_4Br(NO_2)O_2 + 6\,HCl + 6\,Sn = C_7H_4Br(NH_2)O_2 + 6\,SnCl + 2\,H_2O$. Salicylsäure.

Nach schwachem Erwärmen wird die Einwirkung bald sehr stürmisch; ist diefs vorüber, so kocht man noch einige Zeit. Nach dem Erkalten und Verdünnen scheidet sich die gröfste Menge der Bromamidosäuren ab. Aus der Mutterlauge wird das Zinn durch kohlens. Natron entfernt und nach dem Ansäuern mit essigs. Kupfer der übrige Theil der Bromamidosäuren oder der schon entbromten Bromamidosäuren als Kupfersalz gefällt. — Die *β-Bromamidosäure*, aus reiner β-Bromnitrosäure dargestellt, scheidet sich in farblosen langen Nadeln ab. Sie schmilzt bei 208°, ist unzersetzt flüchtig und sehr schwer in Wasser löslich. In der Mutterlauge findet sich nach Entfernung des Zinns fast reine *Metaamidobenzoësäure*, keine Bromamidosäure. Will man daher möglichst viel Bromamidobenzoësäure erhalten, so darf man das Zinn und die Salzsäure nicht zu lange und zu heftig einwirken lassen. Das β-bromamidobenzoës. Kupferoxyd ist ein schön hellblauer, unlöslicher Niederschlag. — Die *α-Bromamidobenzoësäure* bildet farblose Nadeln, vom Schmelzpunkt 171 bis 172° und ziemlich schwer löslich in Wasser. Das blafsblaue, in Wasser unlösliche *Kupfersalz* ist $C_6H_3Br(NH_2) . COOCu$. — Die Ueberführung der Bromamidosäuren kann mit Zinn und Salzsäure bewerkstelligt werden; besser jedoch schüttelt man die freien Säuren oder ihre Kupfersalze mit viel Wasser und mit Natriumamalgam unter Vermeidung von Wärme, bis sich lebhaft Wasserstoff entwickelt. Das so erhaltene Natronsalz der Amidosäure wird durch Ansäuern mit Essigsäure und Fällen mit essigs. Kupfer in das Kupfersalz übergeführt und daraus die Säure mit Schwefelwasserstoff abgeschieden und als solche oder als schwefels. Verbindung durch Umkrystallisiren gereinigt. — Die beiden isomeren Bromnitrobenzoësäuren geben nur *eine* Amidosäure und diese ist mit der *Anthranilsäure* aus Indigo identisch. — Die Anthranilsäure wurde nach folgendem Verfahren dargestellt. Unter Erneuerung des verdampfenden Wassers

Salicylsäure. wurden ungefähr 400 Grm. käuflichen, fein geriebenen Indigo's mit dem zehnfachen Gewicht einer starken Kalilauge 9 bis 10 Stunden heftig, unter Zusatz kleiner Mengen fein geriebenen Braunsteins gekocht. Da dann eine verdünnte und abfiltrirte Menge der Lösung beim Stehen über Nacht kein Indigblau absetzte, wurde die breiige schwarze Masse mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure angesäuert und filtrirt. Die überschüssige Schwefelsäure im Filtrat wurde durch Natronlauge abgestumpft und die gröfste Menge des schwefels. Natriums durch Krystallisation entfernt. Die dunkelbraune Mutterlauge der beiden Natriumsalze wurde auf dem Wasserbad zur Trockene gebracht und mit Alkohol ausgezogen, worin allein das anthranils. Natron ziemlich löslich ist. Die eingeengte Lösung wurde mit Essigsäure versetzt und mit schwefels. oder essigs. Kupfer anthranils. Kupfer gefällt und diefs mit Schwefelwasserstoff zersetzt.—Die Metaamidobenzoësäure (Anthranilsäure) bildet lange glänzende zugeschärfte, am Licht gelblich werdende, durch Papier unzersetzt flüchtige Nadeln, die bei 144^0 schmelzen. In Wasser und Alkohol ist die Säure bei geringer Erwärmung leicht löslich. Die Lösungen zeigen oft blaue Fluorescenz und schmecken süfs. Das *Kupfersalz* $C_7H_4(NH_2)O_2Cu$ ist ein hellgrüner unlöslicher Niederschlag, nach dem Trocknen blafs blaugrün, seideglänzend und mikroscopisch krystallinisch. Das *Kalksalz* krystallisirt in farblosen klaren Nadeln. Das *Barytsalz* $C_7H_4(NH_2)O_2Ba$ bildet kleine plattgedrückte atlasglänzende Nadeln, die sich aus Wasser und Alkohol leicht umkrystallisiren lassen. Das *Bleisalz* $C_7H_4(NH_2)O_2Pb$ ist ein Niederschlag, der aus Wasser umkrystallisirt kleine, lebhaft glänzende, oft sternförmig verwachsene Nadeln liefert, die sich am Licht gelblich färben. Das *Silbersalz* $C_7H_4(NH_2)O_2Ag$ ist ein Niederschlag von feinen stark glänzenden Nadeln, die sich aus Wasser umkrystallisiren lassen und getrocknet wie metallisches Silber aussehen. Das *schwefels. Salz* $SO_4H_2 . C_7H_4(NH_2)O_2H$ krystallisirt aus Wasser mit 2, aus

Alkohol mit 1 Mol. Wasser. Ersteres sind derbe, schief abgestumpfte vierseitige Säulen, letzteres glänzende platte Nadeln. Das *salzs. Salz* bildet farblose verwachsene Nadeln. — Die Metaamidobenzoësäure wurde auch in Metaoxybenzoësäure übergeführt nach der Gleichung :

Salicylsäure.

$$C_7H_7NO_2 + NO_2H = C_7H_6O_3 + 2N + H_2O.$$

Es wird eine nahe bis zum Kochen erhitzte Lösung der Metaamidobenzoësäure tropfenweise mit einer frisch bereiteten wässerigen Lösung von salpetriger Säure versetzt und mit weiterem Zusatz stets bis zum Aufhören der Stickgasentwickelung gewartet. Auf diese Weise wurde eine Nitrirung der Salicylsäure möglichst vermieden. Nach dem Eindampfen der Lösung erstarrte die Säure zu langen, nur schwach gelblichen Nadeln. Die so erhaltene Metaoxybenzoësäure erwies sich identisch mit *Salicylsäure* aus Gaultheriaöl.

Beim Schütteln einer gröfseren Menge von *β-bromamidobenzoës.* Kupfer mit Natriumamalgam und Wasser hatten Dieselben einmal eine starke Erhitzung nicht vermieden : es zeigte sich unter Ammoniakentwickelung Bildung von Benzoësäure. Es war also die Amidogruppe durch Wasserstoff vertreten worden :

$$C_6H_4 . NH_2 . COOH + H_2 = C_6H_5 . COOH + NH_3.$$

Dasselbe Resultat lieferte reines *metaamidobenzoës.* und auch *amidobenzoës.* Kupfer.

Paraoxybenzoësäure.

R. Peltzer (1) untersuchte einige Substitutionsproducte der *Paraoxybenzoësäure* und *Anissäure.* Erstere stellte Er nach Barth (2) durch Einwirkung schmelzenden Kali's auf Anissäure dar, welche Methode er den übrigen vorziehen zu müssen glaubt. — *Paraoxybenzoës. Silber*, erhalten durch Eintragen von Silberoxyd in eine heifse wässerige Lösung der Säure, wird bei 70° getrocknet,

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 284; Chem. Centr. 1869, 513; Zeitschr. Chem. 1869, 225; Bull. soc. chim. [2] IX, 145. — (2) Jahresber. f. 1866, 395.

Paraoxybenzoësäure.

zerrieben und unter Abschlufs des Tageslichts Chlor darüber geleitet. Die Einwirkung beginnt sofort unter Wärmeentwickelung, die man jedoch mäfsigen mufs. Wenn kein Chlor mehr absorbirt wird, extrahirt man die strohgelbe Masse mit Aether; es bleibt Chlorsilber zurück und nach dem Verdunsten des Aethers erhält man das Einwirkungsproduct in Krusten oder undeutlichen Nadelgruppen. Diese Krystalle lösen sich fast völlig in heifsem Wasser; nachdem mit Thierkohle entfärbt ist, erhält man je nach der Concentration einen weifsen Krystallbrei oder Gruppen seideglänzender haarfeiner Krystalle der *Chlorparaoxybenzoësäure* $\mathrm{C_6H_3Cl}\left\{\begin{matrix}\mathrm{COOH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right.$. Sie ist in Alkohol und Aether leicht löslich, dagegen löst sie sich erst in 272,5 Th. kalten Wassers. Eine heifs gesättigte wässerige Lösung erstarrt zu einem steifen Krystallbrei. Sie schmilzt bei 187°,5 bis 188°, sublimirt unverändert in kleinen Nadeln und giebt mit Eisenchlorid sowohl in neutraler, als schwach saurer Lösung einen rothbraunen Niederschlag. — Die Paraoxybenzoësäure jodirte Er mit Jod und Jodsäure, in den nach der Gleichung :

$$10\,\mathrm{C_7H_6O_3} + 3\,\mathrm{HJO_3} + 6\,\mathrm{J_2} = 5\,\mathrm{C_7H_5JO_3} + 5\,\mathrm{C_7H_4J_2O_3} + 9\,\mathrm{H_2O}.$$

berechneten Mengen.

Die *Bijodparaoxybenzoësäure* scheidet sich sogleich körnig ab; man filtrirt noch kochend, worauf aus dem Filtrat *Monojodparaoxybenzoësäure* niederfällt, die mit Thierkohle entfärbt und von etwas beigemengter Paraoxybenzoësäure getrennt, in kleinen glasglänzenden Nadeln $\mathrm{C_6H_3J}\left\{\begin{matrix}\mathrm{COOH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}\right.$ $+ \frac{1}{2}\,\mathrm{H_2O}$ krystallisirt. Sie löst sich in 576 Th. kalten Wassers, leichter in kochendem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Sehr vorsichtig erhitzt sublimirt sie in seideglänzenden Nadeln; bei schnellem Erhitzen zersetzt sie sich. Sie schmilzt bei 160° und zersetzt sich schon bei 192°, während die isomere Jodsalicylsäure erst bei 196° schmilzt. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid einen schmu-

zigbraunen Niederschlag. Das *Mononatronsalz* $C_7H_4JNaO_3$ + $6\,H_2O$ krystallisirt in schönen, bis 1[1]/[2] Zoll langen klinorhombischen wetzsteinförmigen Krystallen, die sehr leicht verwittern, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Das *Dinatronsalz* $C_6H_3J\left\{\begin{matrix}COONa\\ONa\end{matrix}\right.$ krystallisirt in hygroscopischen weifsen seideglänzenden Nädelchen. Das *Barytsalz* $(C_7H_4JO_3)_2Ba + 7\,H_2O$ scheidet sich in langen rhombischen Tafeln ab, deren prismatische Kanten abgestumpft sind; bei starkem Eindunsten bilden sich aus Blättchen bestehende Rosetten. Das *Silbersalz* $C_7H_4JO_3 . Ag$ ist ein weifser pulveriger Niederschlag, in Wasser kaum, in Ammoniak leicht löslich, färbt sich beim Trocknen bräunlich und verpufft beim Erhitzen. Die *Bleisalze* wurden dargestellt, konnten wegen Mangel an Material jedoch nicht näher untersucht werden.

Paraoxybenzoësäure.

Die *Dijodparaoxybenzoësäure* $C_7H_2J_2\left\{\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}\right.$ wurde durch Auflösen in Soda, Ausfällen mit Salzsäure, Aufnehmen in Alkohol und Entfärben mit Thierkohle gereinigt. Auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung bis zur Trübung schied sie sich beim Erkalten in kleinen farblosen Nadeln aus. Sie ist auch in siedendem Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie zersetzt sich unter ihrem Schmelzpunkte und kann nicht sublimirt werden, gerade wie die Dijodsalicylsäure, unterscheidet sich jedoch von dieser durch ihr Verhalten gegen kohlens. Alkalien in höherer Temperatur. Sie ist in Folge des höheren Jodgehalts eine entschiedener zweibasische Säure, als die Monojodparaoxybenzoësäure. Das *Mononatronsalz* $C_6H_2J_2\left\{\begin{matrix}COONa\\OH\end{matrix}\right. + 7\,H_2O$ bildet halbzolllange zarte irisirende Nadeln, zu länglichen Quasten vereinigt, die leicht verwittern; das *Dinatronsalz* krystallisirt in durchsichtigen luftbeständigen rhombischen Tafeln $C_6H_2J_2\left\{\begin{matrix}COONa\\ONa\end{matrix}\right.$ +

Paraoxybenzoësäure. $6\,H_2\Theta$, die sich beim Verbrennen stark aufblähen. Beide Salze sind in Wasser leicht löslich. Das *Barytsalz* $\mathrm{C_7H_2BaJ_2\Theta_3}$ ist ein lockeres weifses, leicht in Wasser lösliches Pulver; das *Kalksalz* bildet perlmutterglänzende Blättchen $\mathrm{C_7H_2CaJ_2\Theta_3} + 2\,H_2\Theta$, in kaltem wie heifsem Wasser leicht löslich. Das *weifse Silbersalz* $\mathrm{C_7H_3AgJ_2\Theta_3}$ und das *gelbe Silbersalz* $\mathrm{C_7H_2Ag_2J_2\Theta_3}$ sind flockige Niederschläge, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Ammoniak; am Licht werden sie rasch dunkel gefärbt. Versetzt man das saure Natronsalz mit Bleizuckerlösung, so scheidet sich das *Bleisalz* $\mathrm{C_7H_2PbJ_2\Theta_3}$ als weifser voluminöser Niederschlag ab, der beim Verkohlen sich zu langen, dann ruhig verbrennenden Spiralen aufbläht. — Das Jod läfst sich in der Säure sehr leicht wieder durch Wasserstoff ersetzen. Bei Versuchen zur Ersetzung des Jods durch Hydroxyl durch Erhitzen mit Soda, behufs Darstellung eines der Gallussäure isomeren Körpers, zeigte sich erst über 200° unvollständige Einwirkung. Der Röhreninhalt wurde durch Luftzutritt kirschroth gefärbt, enthielt aber immer noch viel Jod. Das Jod der Dijodparaoxybenzoësäure ist also weit fester gebunden, als das der Dijodsalicylsäure.

Anissäure. R. Peltzer untersuchte ferner die Einwirkung des Jods auf Anissäure. Die Jodirung, nach der Gleichung:

$$5\,\mathrm{C_8H_8\Theta_3} + \mathrm{JH\Theta_3} + 2\,\mathrm{J_2} = 5\,\mathrm{C_8H_7J\Theta_3} + 3\,\mathrm{H_2\Theta}$$

vorgenommen, geht erst in zugeschmolzenen Röhren bei 145° bis 150° vor sich. Die Säure wurde in Sodalauge gelöst, die Lösung mit Salzsäure neutralisirt, mit Chlorbaryum als Barytsalz gefällt und daraus die *Monojodanissäure* $\mathrm{C_6H_3J}\begin{cases}\mathrm{C\Theta\Theta H}\\ \mathrm{\Theta CH_3}\end{cases}$ abgeschieden. Sie ist in kaltem und heifsem Wasser unlöslich, löslich in 165 Th. Aether von gewöhnlicher Temperatur, etwas leichter in kochendem Aether und in Alkohol. Sie scheidet sich daraus in glasglänzenden Nadeln ab, schmilzt bei 234°,5 und sublimirt schon unterhalb des Schmelzpunktes in perlmutterglänzenden Blätt-

chen. Ob sie mit der von Griefs (1) durch Behandlung von Diazoanis-Amidoanissäure mit Jodwasserstoffsäure dargestellten *Jodanissäure* identisch ist, kann nicht mit Bestimmtheit entschieden werden. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt in weifsen, zu Warzen vereinigten Nadeln, die schon bei 100° Ammoniak verlieren. Das *Natronsalz* $G_8H_6JNaO_3 + 2 H_2O$ bildet weifse, milchig trübe, concentrisch gruppirte Nadeln. Das *Barytsalz* bildet glasglänzende Prismen $(G_8H_6JO_3)_2Ba + 3 H_2O$, die bei 100° durch Wasserabgabe undurchsichtig werden. Das *Kalksalz* $(G_8H_6JO)_2Ca + 3 H_2O$ krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Das *Bleisalz* $(G_8H_6JO_3)_2Pb$ und das *Silbersalz* $G_8H_6JO_3Ag$ sind weifse Niederschläge, von denen letzterer aus siedendem Wasser in mikrokrystallinischen Blättchen erhalten werden kann, die sich am Licht ziemlich schnell braun färben. Das Kupfer- und Eisensalz bilden braune, in Wasser unlösliche Niederschläge.

Bei der Behandlung von *galluss.* Baryt mit salpeters. Silber erhielt J. Löwe (2) neben einer Leim fällenden amorphen Substanz (3) bei fortgesetzten Versuchen eine der *Ellagsäure* ähnliche Substanz, von welcher jedoch zu geringe Mengen auftraten, um sie genauer prüfen zu können. Reichlichere Ausbeute an dieser Substanz bietet das mehrstündige Erhitzen von 1 Mol. Arsensäure mit 2 Mol. Gallussäure in nicht zu concentrirter Lösung. Es scheiden sich hierbei feine flimmernde Schuppen ab, die unter dem Mikroscop in Gestalt rhombischer Tafeln erscheinen. Sie liefsen sich beim Erhitzen in einem Kohlensäurestrom unter theilweiser Verkohlung sublimiren. In Kalilauge lösen sie sich unter gelber Färbung auf. Die Analyse gab die Zusammensetzung übereinstimmend mit der Formel der *Ellag-*

(1) Jahresber. f. 1861, 415. — (2) J. pr. Chem. CIII, 464; Chem. Centr. 1868, 701; Zeitschr. Chem. 1868, 603; Bull. soc. chim. [2] X, 489. — (3) Jahresber. f. 1867, 446. Dieselbe ist jedoch keine Gallusgerbsäure, wie Löwe angegeben hat. *A. S.*

Anissäure. *säure* $\mathrm{C_{14}H_6O_8}$. Die Ausbeute war auch hierbei gering (sie betrug etwa $^1/_{30}$ der angewendeten Gallussäure), doch liefs sich durch Verdampfen zur Trockne, Trocknen des Rückstandes bei 120° und Ausziehen mit 50 procentigem Weingeist ein Rückstand gewinnen, aus dem durch Auflösen in Kalilauge, Fällen mit Kohlensäure und Zersetzung des umkrystallisirten Kalisalzes mit Salzsäure gröfsere Mengen von Ellagsäure erhalten wurden.

Das weingeistige Filtrat enthielt auch hierbei einen Leimlösung und Alkaloïde fällenden Körper. In zwei Versuchen wurde aber auch ein erdig-weifser, in kaltem Wasser schwer, in heifsem Wasser leicht löslicher Körper erhalten. Derselbe geht beim Erhitzen mit Salzsäure in Ellagsäure über. In Kalilauge ist er zunächst ohne Färbung löslich, doch färbt sich die Lösung bald braungelb und setzt gelbe glänzende Krystalle ab. Auch beim Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern giebt er ein Sublimat von Ellagsäure. Die wässerige Lösung giebt mit Brechweinstein Anfangs schwache, später stärkere Fällung, essigs. Eisenoxyd wird blau, Eienchlorid grünlich gefärbt. In Aether ist er löslich und wird beim Verdunsten wieder als erdigweifse Masse erhalten. Die Analyse stimmt mit der (sonst nicht controlirten) Formel $\mathrm{C_8H_8O_5}$ überein.

Löwe giebt ferner an, dafs Er Ellagsäure auch in Eichenrindenauszug nach der Gährung gefunden habe, sowie dafs der schleimige Ueberzug, der die bei der sauren Gerbung aus der Grube kommenden lohgahren Felle überkleide, wesentlich aus Ellagsäure bestehe.

Bromalphatoluylsäure. C. Glaser und B. Radziszewski (1) verwandelten die Mandelsäure in *Bromalphatoluylsäure* (Phenylbromessigsäure) durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure. Eine Lösung von Mandelsäure in rauchender Bromwasser-

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 140; Chem. Centr. 1869, 430; Instit. 1868, 13; Bull. soc. chim. [2] X, 285.

stoffsäure scheidet schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit, rasch aber beim Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren auf 120 bis 130° die neue Verbindung $C_8H_7BrO_2$ in Gestalt von Oeltropfen ab, die allmälig krystallinisch erstarren. Durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff erhält man sie in gelben Prismen, die bei 82° schmelzen. Durch Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser geht sie in Alphatoluylsäure über, welche bekanntlich (1) auch direct aus der Mandelsäure durch Reductionsmittel entsteht.

Bromalphatoluylsäure.

Die Umwandlung läfst sich daher in folgender Weise ausdrücken :

Phenylglycolsäure (Mandelsäure) — Phenylbromessigsäure

$$C_6H_5 . CH(OH)CO_2H + HBr = H_2O + C_6H_5 . CHBr . CO_2H.$$

Das Brom der Phenylbromessigsäure läfst sich leicht durch Oxäthyl ersetzen. In weingeistiger Lösung mit Kalihydrat zusammengebracht findet eine lebhafte Einwirkung unter Abscheidung von Bromkalium statt und die mit wenig Salzsäure angesäuerte Lösung hinterläfst beim Verdunsten im Wasserbad und nach der Behandlung mit lauem Wasser ein gelbliches Oel. Es wird in Barytsalz übergeführt, woraus es durch Säuren in Gestalt einer zähen durchsichtigen, dem Vogelleim ähnlichen Masse gefällt wird. Diese als *Phenyläthylglycolsäure* $C_{10}H_{12}O_3$ bezeichnete Säure krystallisirt nicht und auch ihre Salze sind im Allgemeinen amorphe Massen. Das in Wasser leicht lösliche *Barytsalz* hinterbleibt beim Verdunsten im Vacuum in Gestalt einer gummiartigen Masse. Das *Bleisalz* ist in Wasser schwer löslich und wird beim Stehen krystallinisch. Das *Silbersalz* ist ein weifser pulveriger Niederschlag. Die Bildungsgleichung für diese Säure ist :

(1) Jahresber. f. 1865, 340.

Phenylbromessigsäure Phenyläthylglycolsäure

$C_6H_5 . CHBr . CO_2H + C_2H_5OK = BrK + C_6H_5 . CH(OC_2H_5) . CO_2H.$

Zimmtsäure.

K. Kraut (1) hat, im Anschluſs an Seine frühere Arbeit über Atropin und Atropasäure (2), die Synthesen der *Zimmtsäure* nach Bertagnini und nach Harnitz-Harnitzky einer Revision unterzogen. Bei Einwirkung von Chloraceten auf benzoës. Salze nach Harnitz-Harnitzky (3), fand Er dessen Angaben über Chloraceten vollkommen richtig, konnte aber weder aus dem Baryt-, noch aus dem Silber- oder Natronsalz selbst bei 12 stündigem Erhitzen auf 205° mit Chloraceten Zimmtsäure erhalten; die kleinen Mengen Säure, die Aether auszog, erwiesen sich stets als Benzoësäure, neben sehr kleinen Mengen eines wahrscheinlich aus Chloraceten gebildeten Productes, welches nicht isolirt wurde. Diesem Verhalten analog bildete Chloraceten auch beim Erhitzen mit essigs. Silber auf 205° keine Crotonsäure, sondern das zwischen 70 bis 116° übergehende saure Destillat lieferte mit Barytwasser nur essigs. Baryt. — Die Synthese aus Chloracetyl und Bittermandelöl nach Bertagnini (4), durch anhaltendes Erhitzen der Mischung und Ausziehen des Products mit Ammoniakwasser, fand Er bestätigt. Die Mischung, 50 Stunden auf 125 bis 140° erhitzt, bräunt sich und scheidet eine (wegen Phosphorgehalts des Acetylchlorids phosphorhaltige) weiſse Kruste aus, unlöslich in Aether. Der Röhreninhalt wurde mit Aether ausgezogen und aus dem Filtrat Aether und Chloracetyl abdestillirt, der Rückstand mit Aether und Kali geschüttelt, die Aetherschicht abgehoben und aus der wässerigen Lösung mit Salzsäure die Säure abgeschieden. Beim Destilliren der entwässerten Aetherschicht entwich Salzsäure; es gingen niedrig siedende Producte vom Geruch nach Chloracetyl

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 107; Chem. Centr. 1869, 102; Bull. soc. chim. [2] X, 420. — (2) Jahresber. f. 1863, 448. — (3) Jahresber. f. 1859, 332. — (4) Jahresber. f. 1856, 473.

Zimmtsäure.

und dann Bittermandelöl über; aus dem braunen Rückstande nahm Kalilauge Zimmtsäure auf. Es scheint sich also eine Verbindung von Chloracetyl mit Bittermandelöl gebildet zu haben, welche durch kalte Kalilauge nicht oder nur sehr langsam zersetzt wird und beim Destilliren zum Theil in ihre Bestandtheile zerfällt, zum Theil in Zimmtsäure übergeht. Die aus den alkalischen Lösungen mit Salzsäure ausgefällte und mit Aether ausgezogene Säure wurde in das Kalksalz verwandelt, dessen Zusammensetzung $C_9H_7CaO_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ und Löslichkeit (1 Th. in 601,2 Th. Wasser von 17°,5) mit der Zusammensetzung und Löslichkeit (1 Th. in 608 Th. von 13°) des zimmts. Kalkes aus Perubalsam übereinstimmten. Eben so stimmt die abgeschiedene Säure im Verhalten gegen Chromsäure, Schmelzpunkt (132°,6 bis 132°,8) und Krystallform mit der Zimmtsäure überein. — Bei Oxydation von Zimmtsäure mit einer Lösung, die Schwefelsäure und 4 pC. doppeltchroms. Kali enthielt, erhielt Er 59,63 pC. Kohlensäure; die Gleichung :

$$C_9H_8O_2 + 4 O = 2 CO_2 + C_7H_6O + H_2O$$

verlangt 59,46 pC. Die aus Chloracetyl und Bittermandelöl erhaltene Zimmtsäure verhielt sich gegen Chromsäure wie die gewöhnliche; die Angabe Chiozza's, schmelzendes Kalihydrat zerlege die Zimmtsäure in Benzoësäure und Essigsäure, fand Kraut bestätigt, doch bildete sich zugleich eine kleine Menge einer schwer löslichen, fast amorphen Säure, welche beim Erhitzen verkohlte.

Atropasäure und Tropasäure.

K. Kraut (1) veröffentlich, neue Untersuchungen über die sauren Spaltungsproducte des *Atropins*. Die Zersetzung des Atropins in Tropin und Tropasäure läfst sich erreichen, wenn man Barytwasser von 58° anwendet, die Lösung acht Tage stehen läfst und von Zeit zu Zeit auf die angegebene Temperatur erwärmt. Es bildet sich hier-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 236; Chem. Centr. 1869, 174; Zeitschr. Chem. 1869, 146; Bull. soc. chim. [2] XI, 492.

Atropasäure und Tropasäure.

bei nur sehr wenig Atropasäure. Beim Erhitzen von Atropin mit Barytkrystallen und weniger Wasser, als zur Lösung nothwendig, auf 125°, bildet sich etwas Isatropasäure. Diese ist, wie die Tropasäure, unlöslich in Benzol und kann durch Auskochen mit Wasser leicht von Tropasäure befreit werden. Atropasäure wird selbst durch anhaltendes Erhitzen mit Baryt auf 140° und 160° nicht in Isatropasäure verwandelt.

Käufliches Atropin löst sich bisweilen nicht ganz in kochendem Barytwasser, sondern scheidet Oeltropfen aus, die beim Erkalten harzartig gestehen. Sie sind eine *Base* $C_{18}NH_{25}O_4$, die aus der salzs. Lösung durch Platinchlorid gefällt wird. Das Platindoppelsalz scheidet sich aus der Lösung in kochendem Wasser als hellgelber feinschuppiger Niederschlag aus. — Die früher (1) als atropas. Kalk beschriebenen Tafeln sind tropas. Kalk. Die genaue Winkelmessung von 0P : (P∞) ergab 100°39′. Der Wasserverlust beim Trocknen erreicht nie völlig die 4 Mol. Wasser entsprechende Menge (16,3 pC.), es scheint ein ähnliches, wasserärmeres Salz zu existiren. Aufserdem wurden noch Nadeln eines wasserfreien Salzes erhalten, sowie Nadeln und Krystallkrusten von schwankendem Wassergehalt. Der tropas. Kalk kann ohne Veränderung 2 bis 3 Stunden lang im Wasserstoffstrome auf 200° erhitzt werden, verliert aber, wie auch das Barytsalz, bei sehr langem 100stündigem Erhitzen auf 100° langsam an Gewicht, wobei sich vermuthlich eine condensirte Säure bildet. Bei 220° erfolgt rasche Zersetzung in neutrale Oeltropfen von Bittermandelgeruch, kohlens., atropas. und isatropas. Kalk. — Läfst man eine Lösung von Atropin in rauchender Salzsäure 8 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so entzieht Aether der Lösung Tropasäure, ohne dafs andere Säuren nachweisbar sind, woraus hervorgeht, dafs

(1) Jahresber. f. 1865, 450.

Atropasäure und Tropasäure.

die in höherer Temperatur gebildeten Säuren, Atropa- und Isatropasäure, Zersetzungsproducte der Tropasäure sind. Erhitzt man dagegen Atropin 10 Stunden mit rauchender Salzsäure auf 100° und zieht mit Aether aus, so bleibt nach dem Abdestilliren des Aethers ein halbfester Kuchen, der durch Behandeln mit Benzol in die unlösliche Tropasäure und in einen löslichen Antheil zerfällt. Kocht man nach dem Verdunsten des Benzols den amorphen Rückstand mit Wasser, so gehen nur kleine Mengen Säure in Lösung, die Hauptmenge bleibt ein amorphes gelbes Harz, das sich in Weingeist, Aether und kohlens. Alkalien löst und aus letzteren durch Salpetersäure unverändert abgeschieden wird. Diese amorphe Säure ist der Atropa- und Isatropasäure gleich zusammengesetzt, ohne dafs man jedoch diese daraus abscheiden könnte. Durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser erhält man daraus körnigen isatropas. Baryt; auch geht sie bei langem Stehen unter Wasser in die krystallinische, in Benzol und wasserfreiem Aether unlösliche Isatropasäure über.

K. Kraut (1) theilt in einer weiteren Abhandlung Seine Versuche zur Ermittelung der Constitution der *Atropasäure* mit. Die Atropasäure zerfällt bei der Oxydation mit doppelt-chroms. Kali, wie die Zimmtsäure, in Kohlensäure und Benzoësäure. Mit schmelzendem Kalihydrat bildet sie *Ameisensäure* und *Alphatoluylsäure*, welche mit der von Strecker aus Vulpinsäure erhaltenen identisch ist. Beim Erhitzen von Atropasäure mit rauchender Salzsäure bildet sich eine chlorhaltige Säure, durch deren Zersetzung beim Kochen mit kohlens. Kali Isatropasäure erhalten wird. Atropasäure nimmt beim Behandeln mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung 2 Atome Wasserstoff auf, unter Bildung einer unkrystallisirbaren ölartigen von der Homotoluylsäure verschiedenen Säure, die Kraut als *Bla-*

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 242; Zeitschr. Chem. 1869, 149; Bull. soc. chim. [2] XI, 491.

Atropasäure und Tropasäure.

stophenylpropionsäure bezeichnet. Ihre Zusammensetzung wurde der Formel $C_9H_{10}O_2$ entsprechend gefunden; ihr *Kalksalz* ist sehr leicht löslich, das *Silbersalz* krystallisirt aus kochendem Wasser in Schuppen und enthält 1 Atom Silber auf 9 At. C. Kraut gelangt hierauf durch Discussion der für die Säuren $C_9H_8O_2$ denkbaren Constitutionen zu der Ansicht, daſs die Atropasäure die Structur $CH - CH(C_6H_5) - CO_2H$ habe; die Isatropasäure (1) dagegen, welche mit Natriumamalgam behandelt keinen Wasserstoff aufnimmt, Jodwasserstoffsäure von 1,625 spec. Gew. nicht wesentlich verändert und Brom nicht mit derselben Leichtigkeit wie die Atropasäure aufnimmt, habe die Structur $CH_2 - C(C_6H_5) - CO_2H$. Die Isatropasäure und die amorphe isomere Säure könnten jedoch eben so gut condensirte Säuren sein. Für die Tropasäure ist hiernach die Structur $CH_2(OH) - CH(C_6H_5) - CO_2H$ gegeben, wonach sie als Phenylfleischmilchsäure bezeichnet werden kann.

Cinnameïn.

Ueber die chemische Natur des neutralen Bestandtheils des Perubalsams weichen die Ansichten der Chemiker wesentlich von einander ab. Fremy trennte denselben in einen flüssigen Theil (Cinnameïn) und einen krystallinischen Theil (Metacinnameïn). Beide wurden von E. Kopp (2) für zwei Modificationen von Styracin erklärt und das durch Verseifung mit Kali daraus dargestellte sogenannte Peruvin für Zimmtsäurealkohol gehalten. Strecker (3) hat zuerst den flüssigen Theil für Zimmtsäure-Benzyläther und das Peruvin für Benzylalkohol, das Metacinnameïn aber für Styracin erklärt, eine Ansicht, zu der Kraut (4) später ebenfalls gelangte.

(1) Die Isatropasäure bildet nach Kraut's Mittheilung der Beobachtung von Guthe mikroscopische monokline Krystalle, Combinationen von Säule und Basis; die Winkel der Basis betragen annähernd 88°,6 und 92°; durch die geringe Ausdehnung der Säule erscheint der Habitus tafelartig. — (2) Jahresber. f. 1849, 450. — (3) Lehrb. d. org. Chem., zweite Aufl., 1856, S. 456. — (4) Jahresber. f. 1858, 445.

Cinnameïn.

M. Delafontaine (1) hat die Untersuchung des Perubalsams wieder aufgenommen und gelangte ebenfalls zu dem Resultat, dafs der neutrale Körper darin eine Mischung von Zimmtsäure-Benzyläther und Zimmtsäure-Zimmtäther (Styracin) sei. Er behandelte Perubalsam mit möglichst wenig wässeriger Kalilauge, versetzte mit Wasser und nahm mit einer Pipette das Oel ab. Es ist nicht unzersetzt destillirbar; beim Erhitzen kocht es zuerst bei 305°, hinterläfst aber einen reichlichen harzartigen Rückstand. Bei rascher Destillation geht mehr unzersetzt über, als bei langsamer, wobei Zimmtsäure, aber auch gasförmige Kohlenwasserstoffe und ein öliges Destillat auftreten, das bei der Destillation von 200 bis 310° ohne constanten Siedepunkt übergeht.

Beim Verseifen des nicht destillirten Oels mit der kleinsten Menge von Kalihydrat erhielt Delafontaine zimmts. Kali und auf Zusatz von Wasser schied sich ein Oel ab, das bei der fractionirten Destillation in *Benzylalkohol* (bei 205° siedend) und *Zimmtalkohol* (bei 222° siedend) zerlegt werden konnte. Letzterer wurde nicht in fester Form, sondern nur als Flüssigkeit erhalten (was stets durch selbst geringe Verunreinigungen bewirkt wird). Aufserdem traten noch andere weniger flüchtige Producte in geringer Menge auf.

In gleicher Weise verhielten sich Proben von Cinnameïn, die Plantamour vor 30 Jahren dargestellt hatte. Es hatte sich zum Theil aus ihnen krystallisirtes Styracin abgeschieden. Durch Verseifen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge und Destillation nach Zufügen von wenig Wasser erhielt Delafontaine auch *Toluol*, welches bekanntlich aus Benzylalkohol durch Einwirkung von concentrirter Kalilauge entsteht.

(1) N. Arch. ph. nat. XXXIII, 311; Zeitschr. Chem. 1869, 156; Chem. Centr. 1869, 901.

Zimmtsäure-benzyläther.

E. Grimaux (1) hat den *Zimmtsäurebenzyläther* $\left.\begin{matrix}\Theta_7H_7\\ \Theta_9H_7\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ aus Benzylchlorid und zimmts. Natron dargestellt. Ein Gemenge von Alkohol, Benzylchlorid und trockenem zimmts. Natron wird in einer Retorte mit umgekehrtem Kühler gekocht, bis sich beim Abkühlen kein zimmts. Natron mehr absetzt. Da das zimmts. Natron in Alkohol nur wenig löslich ist, darf man nur mit kleinen Portionen arbeiten und erst neue Mengen zusetzen, wenn die anderen verschwunden sind. Der Alkohol wird abdestillirt, Wasser zugegeben und die abgeschiedene teigige Masse zur Entfernung von Zimmtsäure mit einem Alkali gewaschen; man zieht hierauf mit Aether aus, trocknet über Chlorcalcium, verjagt den Aether und destillirt den öligen Rückstand im Vacuum. Zuerst geht gegen 100° eine leichte helle Flüssigkeit über, dann steigt das Thermometer rasch und man erhält bei 225 bis 235° den Zimmtsäurebenzyläther als eine dicke ölige Flüssigkeit, die in Eis nach mehreren Stunden erstarrt. Er krystallisirt aus einer Lösung in Alkohol in der Kälte in kleinen glänzenden weifsen Prismen von angenehm aromatischem Geruch. Ein Theil zersetzt sich schon bei der Darstellung, wenn die Einwirkung zu lange dauert, eben so wird in geschlossenen Gefäfsen (bei 150°) nur sehr wenig Zimmtsäurebenzyläther erhalten. Aufserdem bildet sich eine Flüssigkeit, die im Vacuum gegen 100°, bei gewöhnlichem Druck zwischen 180 bis 184° übergeht, ein Gemenge von Benzylalkohol und Benzylchlorid. — Der Zimmtsäurebenzyläther schmilzt bei 39° und kann bei ungefähr 0° stundenlang flüssig bleiben, erstarrt dann aber zu einer strahligen wachsartigen Masse. Er zersetzt sich gegen 350°, wobei er Zimmtsäure und ölige Producte liefert. Er ist sehr löslich

(1) Compt. rend. LXVII, 1049; N. Arch. ph. nat. XXXIV, 97; Zeitschr. Chem. 1869, 157; Chem. Centr. 1869, 903; J. pr. Chem. CVII, 127.

in Alkohol und Aether, aus letzterem scheidet er sich beim freiwilligen Verdunsten in Oeltröpfchen ab, die allmälig erstarren. Er wird durch alkoholische Kalilauge leicht schon in der Kälte, noch rascher beim Erhitzen zersetzt. — Grimaux vermuthet, Fremy's (1) *Metacinnameïn*, durch starke Abkühlung des flüssigen Cinnameïns erhalten, sei nur reiner Zimmtsäurebenzyläther und nicht Styracin gewesen, was nach Delafontaine's Untersuchungen doch wahrscheinlicher ist.

Zimmtsäurebenzyläther.

Phenylpropiolsäure.

C. Glaser (2) hat als *Phenylpropiolsäure* eine neue Säure beschrieben, welche zu der Zimmtsäure in derselben Beziehung steht, wie die *Stearolsäure* zur Stearinsäure. Er stellte dieselbe nach zwei Methoden dar. Die *α-Bromzimmtsäure* (3) $C_9H_7BrO_2$ verliert beim Kochen mit weingeistiger Kalilösung 1 Mol. Bromwasserstoff und geht in *Phenylpropiolsäure* $C_9H_6O_2$ über. Man verdampft im Wasserbad, löst den Rückstand in Wasser und fällt durch Salzsäure die Phenylpropiolsäure aus. Nach dem zweiten Verfahren wird sie durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäure aus dem bei der Verwandlung von Phenylbibrompropionsäure in Phenylbrommilchsäure entstehenden Oel (nach Erlenmeyer (4) *Monobromstyrol*) erhalten.

Dieses Oel wurde mit dem dreifachen Gewicht wasserfreien Aethers versetzt, die nöthige Menge Natrium in Scheiben geschnitten zugegeben und ein mäſsiger Strom trockener Kohlensäure durchgeleitet : die nach beendigter Einwirkung entstandene Masse wurde abfiltrirt, mit Aether gewaschen und nachdem an feuchter Luft das noch vorhandene Natrium sich oxydirt hatte, das in Wasser gelöste Natronsalz durch Salzsäure zersetzt.

Die Entstehung der Phenylpropiolsäure aus dem bromhaltigen Oel erklärt sich einfach nur in der Voraussetzung,

(1) Berzelius' Jahresber. XX, 404; Ann. Chem. Pharm. XXX, 335. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 338; Bull. soc. chim. [2] X, 283; Chem. Centr. 1869, 428. — (3) Jahresber. f. 1866, 368. — (4) Jahresber. f. 1864, 358.

Phenylpropiolsäure.

dafs dieses die Formel C_8H_5Br besitze, also *Bromacetenylbenzol* sei; man hat dann :

$$C_8H_5Br + 2\,Na + CO_2 = C_9H_5NaO_2 + NaBr.$$

Die Phenylpropiolsäure krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff oder Wasser in langen weifsen seideglänzenden Nadeln, die bei 136 bis 137° schmelzen und schon hierbei sublimiren. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt sie schon bei 80° und löst sich hierauf; auch in Aether und namentlich in Weingeist ist sie leicht löslich. Das Barytsalz $(C_9H_5O_2)_2Ba$ krystallisirt je nach der Temperatur mit verschiedenem Wassergehalt; mit 3 Mol. Wasser bildet es breite Blätter, mit 2 Mol. Wasser zu Büscheln vereinigte Nadeln und mit $^1/_2$ Mol. Wasser schöne quadratische Tafeln. Das *Kalisalz* ist sehr leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten als krystallinische Masse. Das *Silbersalz* $C_9H_5AgO_2$ ist ein schwerlöslicher Niederschlag. *Bleisalze* geben mit dem Kalisalz einen amorphen weifsen, *Kupfersalze* einen krystallinischen blauen, *Eisenchlorid* einen gelben Niederschlag.

Die Säure nimmt, ohne Bromwasserstoff abzuscheiden, 2 Mol. Brom (4 Br) auf und verwandelt sich in ein gelbes, an der Luft krystallinisch erstarrendes Oel. Durch Behandlung mit Natriumamalgam verwandelt sie sich in wässeriger Lösung in *Phenylpropionsäure*. Das Barytsalz fängt schon bei 115° sich zu zersetzen an und bei der Destillation geht *Acetenylbenzol* (vgl. S. 409) über.

Camphersäure.

E. A. Bourgoin (1) untersuchte, im Anschlufs an Seine früheren Versuche (2), das Verhalten der *Camphersäure* zu dem electrischen Strom. Das neutrale camphers. Kali entwickelt bei der Electrolyse nur wenig Gas; am positiven Pol wird die Lösung stark sauer und es scheidet sich etwas Sauerstoffgas, nebst Kohlensäure und namentlich Kohlenoxyd ab, am negativen Pol sammelt sich das

(1) J. pharm. [4] VIII, 169. — (2) Jahresber. f. 1867, 381.

Alkali und Wasserstoffgas entweicht. Bei überschüssigem Kali wirkt der electrische Strom in ganz gleicher Weise, nur viel kräftiger ein. Die Lösung der freien Camphersäure (1) leitet den electrischen Strom schlecht; es findet nur eine schwache Gasentwickelung statt und am positiven Pol entwickelt sich nur Sauerstoff, am negativen Wasserstoff. Die Säure concentrirt sich dabei am positiven Pol und scheidet sich zuletzt krystallinisch ab.

Camphersäure.

J. Duvernoy (2) hat die *Pimarsäure* (aus Galipot dargestellt) einer wiederholten Untersuchung unterworfen und sie namentlich auch mit der Sylvinsäure des Colophoniums verglichen. Er bestätigte die Formel $C_{20}H_{30}O_2$ für erstere Säure, fand ihren Schmelzpunkt bei 149°; der Siedepunkt liegt über 320°. Duvernoy fand, im Widerspruch mit Laurent's Angaben, dafs die Metallsalze der Säure im Allgemeinen krystallisirbar sind. Das *Natronsalz* $C_{20}H_{29}NaO_2 + 4 H_2O$ wird aus der Lösung der Säure in überschüssiger sehr verdünnter Natronlauge beim Erkalten in schönen perlglänzenden Blättchen krystallisirt erhalten. Aus der Lösung der Säure in heifser alkoholischer Kalilauge scheidet sich beim Erkalten ein *saures Salz* $C_{20}H_{29}KO_2 + 2 C_{20}H_{30}O_2$ in wasserfreien Krystallen ab, die bei 121° schmelzen. Aus Pimarsäure und wässerigem Ammoniak erhält man ein characteristisches, in langen seideglänzenden Nadeln krystallisirtes *Salz*, das nach dem Trocknen an der Luft die Zusammensetzung $C_{20}H_{29}(NH_4)O_2 + C_{20}H_{30}O_2$ hat. Es ist in Wasser löslich, wird aber durch viel Wasser zersetzt. Auch das *Bleisalz* läfst sich aus Aether krystallisirt erhalten. Das *Silbersalz* giebt bei der Behandlung mit Aethyljodid und Aether eine harzartige gelbe Masse, woraus sich durch Kalilauge wieder unveränderte Pimarsäure erhalten läfst. Durch Phosphorchlorid

Pimarsäure.

(1) 100 Th. Wasser lösen nach Bourgoin bei 12° nur 0,625 Grm. Säure auf. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 148; Zeitschr. Chem. 1869, 308; Bull. soc. chim. [2] XI, 493.

Pimarsäure. wird die Pimarsäure unter Entwickelung von Salzsäuregas in eine gelbrothe ölige Flüssigkeit verwandelt, die durch Wasser wieder Pimarsäure abscheidet, aber nicht unzersetzt flüchtig ist.

Leitet man einen Strom von Salzsäuregas in eine alkoholische Lösung von Pimarsäure, so färbt sie sich unter Wärmeentwickelung braun und scheidet plötzlich einen krystallinischen Niederschlag ab. Die so erhaltene *Modification* der Pimarsäure schmilzt bei 143°, zeigt unter dem Mikroscop die Gestalt abgestumpfter Dreiecke und löst sich in Ammoniak unter Bildung einer Gallerte. Bei der Destillation der Pimarsäure im Vacuum erhielt Duvernoy ein gelbes sprödes Harz, aus dessen weingeistiger Lösung sich kleine Krystalle abschieden. Es schmilzt bei 129°. Das Ammoniaksalz der Säure bildet eine Gallerte.

Duvernoy stellte auch die Sylvinsäure aus Colophonium dar, fand ihren Schmelzpunkt bei 129°; sie gab mit Ammoniak, wie obige modificirte Säuren, eine Gallerte. Er ist demnach der Ansicht, dafs die Sylvinsäure identisch sei mit der modificirten Pimarsäure. Er hält hiernach Pimarsäure und Sylvinsäure für isomer und verwirft die Formel der mit letzterer Säure identischen sogenannten Abietinsäure Maly's (1) $G_{44}H_{64}O_5$.

Carbonaphtolsäure. A. Eller (2) hat aus Naphtol durch Einwirkung von Natrium und Kohlensäure eine als *Carbonaphtolsäure* bezeichnete Säure erhalten. Das hierzu verwendete Naphtol (3) wurde nach einem neuen Verfahren, nämlich durch Erhitzen von rohem *naphtalinsulfos. Blei* mit Kalihydrat (entweder im Oelbad bei 200° oder directem Erhitzen in einer Schale) dargestellt. Die Reinigung geschieht zweck-

(1) Jahresber. f. 1861, 389; f. 1863, 402; f. 1864, 408. Erwiederung von Maly (Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 244), von Strecker (Ann. Chem. Pharm. CL, 131). — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 165, 248; Zeitschr. Chem. 1869, 184. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1862, 342; f. 1866, 460.

Carbo-naphtolsäure.

mäßsig durch Ueberdestilliren mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus heißsem Wasser. Sein Schmelzpunkt lag bei 92°.

Das Gemenge von Naphtol mit 2 Aeq. Natrium erhitzt sich beim Ueberleiten trockener Kohlensäure und verwandelt sich zuletzt beim Erhitzen im Wasserbad fast vollständig in carbonaphtols. Natron. Durch Auflösen in Wasser, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Aether und Weingeist wird die *Carbonaphtolsäure* $C_{11}H_8O_3$ in kleinen sternförmig gruppirten farblosen Nadeln erhalten, die bei 186 bis 188° unter Bräunung schmelzen. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig, in kochendem Wasser nicht viel leichter löslich, reichlich in Aether, Weingeist und Benzol. Auch die Salze der Säure sind in Wasser meistens schwer löslich. Das *Kalisalz* krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln. Kupfer-, Blei- und Silbersalz werden als amorphe Niederschläge erhalten. Eisenchlorid färbt die Lösung des Kalisalzes intensiv blau, Eisenoxydulsalze geben erst nach längerer Zeit eine violette Färbung.

Aethersulfo-kohlensäure.

P. de Clermont (1) unterwarf, anknüpfend an die Angabe Chancel's (2), daſs das äthersulfokohlens. Kali beim Erhitzen sich in Fünffach-Schwefelkalium und *Schwefelallyl* spalte, das entsprechende Natronsalz der Einwirkung der Hitze. Zuerst ging Schwefelkohlenstoff über, dann höher siedende geschwefelte Producte, die jedoch bei der Rectification sämmtlich unter 100° übergingen, während Schwefelallyl erst bei 140° siedet. Durch Fractionirung wurde ein bei 95 bis 100° übergehendes Product erhalten, das 48,34 C und 10,56 H, und ein zweites, bei 71 bis 75° siedend, das 43,64 C und 6,01 H enthielt.

Kohlens. Schwefel-äthylkalium.

C. Bender (3) hat das Verhalten des Kohlenoxysulfids gegen alkoholische Kalilauge untersucht. Leitet man

(1) Compt. rend. LXVII, 1259; Zeitschr. Chem. 1869, 185. — (2) Jahresber. f. 1851, 513. — (3) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 137; Chem. Centr. 1869, 212; Zeitschr. Chem. 1869, 302; Bull. soc. chim. [2] XI, 256.

Kohlens. Schwefeläthylkalium.

dieses Gas in eine concentrirte Auflösung von Kalihydrat in Weingeist, so wird es vollständig absorbirt und die Flüssigkeit erstarrt allmälig zu einem Krystallbrei. Durch Umkrystallisiren aus lauwarmem Weingeist erhält man weifse nadelförmige, dem xanthogens. Kali ähnliche Krystalle von der Formel $\Theta_3H_5KS\Theta_2$. Die Verbindung ist mit dem von Debus (1) als *kohlens. Schwefeläthylkalium* bezeichneten Salz identisch. Nach Bender zerfällt es schon bei 100°, vollständig bei 170°, unter Hinterlassung von kohlens. Kali in Kohlenoxysulfid und Einfach-Schwefeläthyl :

$$2\,\Theta_3H_5KS\Theta_2 = \Theta\Theta S + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}S + \Theta\Theta.(\Theta K)_2.$$

Beim Kochen mit Wasser zersetzt es sich unter Entwickelung von Kohlenoxysulfid; die Lösung enthält theils kohlens. Kali, theils Schwefelalkali, so dafs man folgende Zersetzungsgleichung annehmen kann :

$$2\,\Theta_3H_5KS\Theta_2 + 2\,H_2\Theta = H_2S + \Theta\Theta\,.(\Theta K)_2 + 2\,\Theta_2H_6\Theta + \Theta\Theta S.$$

Bender hebt hervor, dafs die Bildung und Zersetzung dieses Salzes die Constitution desselben nicht sicher feststelle, indem offenbar Schwefel und Sauerstoff sehr leicht ihre Plätze wechseln.

Carbonyldisulfodiäthyl.

R. Schmitt und L. Glutz (2) haben eine dem Xanthogensäure-Aethyläther isomere Verbindung, welche sie als *Carbonyldisulfodiäthyl* bezeichnen, dargestellt. Sie vermischten 2 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 1 Vol. Schwefelcyanäthyl (etwa 10 Grm.) in einem gröfseren Kolben, wobei unter mäfsiger Erhitzung eine ruhige Entwickelung von Kohlensäure stattfindet. Bei gröfseren Mengen kann die Einwirkung explosionsartig verlaufen. Zuletzt wurde im Wasserbad erhitzt und, sobald schweflige Säure auftrat, Wasser zugesetzt. Die milchige Flüssigkeit gab

(1) Jahresber. f. 1850, 461. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 166; Zeitschr. Chem. 1868, 723; Chem. Centr. 1868, 572; Bull. soc. chim. [2] XII, 47.

Carbonyldisulfodiäthyl.

bei der Destillation ein in Wasser untersinkendes Oel, welches nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 196 bis 197° unzersetzt kochte und bei 23° ein spec. Gew. von 1,084 besafs. Es ist fast wasserhell, stark lichtbrechend, von knoblauchartigem Geruch, leicht löslich in Weingeist, Aether und concentrirter Schwefelsäure. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_5H_{10}S_2O$, wonach seine Bildung nach folgender Gleichung erfolgt :

$$2\,C_2H_5SCN + 3\,H_2O + 2\,H_2SO_4 = C_5H_{10}S_2O + CO_2 + 2(NH_4.HSO_4).$$

Von dem Xanthogensäureäther unterscheidet sich diese Verbindung hauptsächlich durch ihr chemisches Verhalten. Alkoholische Kalilauge zerlegt sie in Kohlensäure und Mercaptan. Mit weingeistigem Ammoniak liefert sie Harnstoff und Mercaptan. Beim Erhitzen mit Wasser auf 160° zerfällt sie in Kohlensäure und Mercaptan, während der Xanthogensäureäther, wie Schmitt und Glutz fanden, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Mercaptan und Alkohol giebt. Während demnach die neue Verbindung *sämmtlichen* Schwefel bei ihrer Zersetzung als Mercaptan abscheidet, tritt bei dem Xanthogensäureäther stets nur die *Hälfte* des Schwefels als Mercaptan aus. Schmitt und Glutz geben daher diesen Körpern folgende Constitutionsformeln :

Carbonyldisulfodiäthyl	Xanthogens. Aether
$CO\begin{cases}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{cases}$	$CS\begin{cases}SC_2H_5\\OC_2H_5.\end{cases}$

Schwefelcyanmethyl liefert bei gleicher Behandlung eine bei 169° siedende ähnliche Verbindung, *Schwefelcyanamyl* in gleicher Weise ein *Carbonyldisulfodiamyl*, als ein bei 281° siedendes Oel.

Thiobenzoësäure.

Nach A. Engelhardt, P. Latschinoff und S. Malyscheff (1) war Cloëz' (2) Thiobenzoësäure vermuthlich Benzoylbisulfid (s. unten), wenigstens erhielten

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 353. — (2) Jahresber. f. 1860, 298.

Thiobenzoësäure.

Sie die Thiobenzoësäure stets als gänzlich hiervon verschiedene Säure aus dem nach Cloëz dargestellten Kalisalze. — Die *Thiobenzoësäure* C_7H_6OS bildet sich bei der Einwirkung des Benzoylchlorids auf Einfach-Schwefelkalium:

$$C_7H_5OCl + K_2S = C_7H_5KOS + KCl;$$

beim Kochen des thiobenzoës. Aethyls und Amyls, des Thiobenzoësäureanhydrids, des benzoës. Phenyls und des Benzoësäureanhydrids mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium:

$$C_7H_5(C_2H_5)OS + KHS = C_7H_5KOS + C_2H_6S,$$
$$(C_7H_5O)_2S + 2\,KHS = 2\,C_7H_5KOS + H_2S,$$
$$C_7H_5(C_6H_5)O_2 + KHS = C_7H_5KOS + C_6H_6O.$$
$$(C_7H_5O)_2O + 2\,KHS = C_7H_5KO_2 + C_7H_5KOS + H_2S;$$

beim Erwärmen von Thiobenzoësäureanhydrid mit einer alkoholischen Lösung von Kali oder wässerigem Ammoniak; beim Erwärmen von Benzoylbisulfid mit einer alkoholischen Lösung von Kalilauge und Kaliumsulfhydrat. Eine kochende alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat ist ohne Wirkung auf benzoës. Aethyl und Benzamid. Man erhält stets hierbei dieselbe Thiobenzoësäure. Sie fällt als schwefelgelbes Oel beim Zusammenbringen einer wässerigen Lösung des Kalisalzes mit Salzsäure. In Schnee gestellt, erstarrt das Oel zu einer weifsen strahlig-krystallinischen Masse, die mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet die reine Säure darstellt. Die Thiobenzoësäure schmilzt bei ungefähr 24°; sie hat einen specifischen schwefligen Geruch. An der Luft verflüchtigt sich die Säure ein wenig, vielleicht unter theilweiser Zersetzung; sie kann mit den Wasserdämpfen destillirt werden und zersetzt sich bei trockener Destillation unter Bildung von Benzoësäure und anderen Producten. Sie löst sich in allen Verhältnissen in Aether und Schwefelkohlenstoff, krystallisirt jedoch selbst aus concentrirter Lösung, auch in Schnee und Kochsalz, nicht wieder aus. Läfst man die Lösung an der Luft stehen, so erhält man beim freiwilli-

gen Verdunsten des Lösungsmittels ein gelbliches Oel, aus dem sich nach einiger Zeit Krystalle von *Benzoylbisulfid* $(C_7H_5O)_2S_2$ absetzen. Die Säure ist sehr leicht löslich in Alkohol. Beim Erwärmen mit Salpetersäure zersetzt sie sich unter Bildung von Benzoylbisulfid und Benzoësäure. Die Thiobenzoësäure löst sich in Barytwasser und kohlens. Natron, in letzterem unter Entwickelung von Kohlensäure. Sie löst sich in wässerigem Ammoniak, beim Eindampfen dieser Lösung auf dem Wasserbade zersetzt sich das Ammoniaksalz theilweise unter Bildung von Schwefelammonium. — Das *thiobenzoës. Kali* C_7H_5KOS wurde theils durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Schwefelkalium, theils aus thiobenzoës. Aethyl (nach Tüttscheff (1) dargestellt) durch Kaliumsulfhydrat erhalten. Es ist in beiden Fällen durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein zu erhalten. Letztere Methode liefert die theoretische Ausbeute. Das Kalisalz ist sehr leicht löslich in Wasser; es löst sich leicht in heifsem absolutem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in schönen durchsichtigen, etwas gelblich gefärbten Tafeln und Prismen. Setzt man zu der wässerigen Lösung des Salzes eine Lösung von Jod in Jodkalium, so fällt Benzoylbisulfid nieder und die Jodlösung entfärbt sich: $2(C_7H_5KOS) + 2J = 2JK + (C_7H_5O)_2S_2$. Kupfervitriollösung bringt einen grünlich-gelben Niederschlag hervor, der mit überschüssigem Kupfervitriol nach einiger Zeit eine lebhaft rothe Farbe annimmt und an Schwefelkohlenstoff Benzoylbisulfid abgiebt. Die wässerige Lösung des Kalisalzes giebt mit Eisenchlorid einen violettbraunen Niederschlag, der beim Erwärmen gelb wird; eine alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid vorübergehend violettbraun gefärbt, bald scheidet sich aber ein weifser Niederschlag von reinem Benzoylbisulfid ab und das Eisenchlorid wird zu Eisenchlorür reducirt. Mit essigs. Blei

Thiobenzoësäure.

(1) Jahresber. f. 1863, 483.

Thiobenzoësäure.

erhält man das *Bleisalz* $\mathrm{C_7H_5PbOS}$ als weifsen, in Wasser unlöslichen Niederschlag. Es löst sich ein wenig in kochendem Schwefelkohlenstoff und scheidet sich beim Erkalten in kleinen feinen Nadeln ab; beim Erwärmen wird das Salz schwarz, unter Bildung von Schwefelblei. Analog wird das *Silbersalz* $\mathrm{C_7H_5AgOS}$ als gelblichweifser Niederschlag erhalten. Es ist unlöslich in Wasser und zersetzt sich beim Kochen damit sehr wenig. Mischt man jedoch eine wässerige Lösung des Kalisalzes mit einem Ueberschufs von salpeters. Silber und kocht die Lösung mit dem Niederschlag, so wird der Niederschlag bald schwarz, unter Bildung von Schwefelsilber und Benzoësäure. Das *Natronsalz*, durch Auflösen von Thiobenzoësäure in kohlens. Natron unter Kohlensäureentwickelung erhalten, ist sehr leicht löslich in Alkohol und scheidet sich beim Verdampfen als undeutlich krystallinische Masse aus. Das *Barytsalz*, durch Auflösen der Säure in Barytwasser erhalten, ist sehr leicht löslich in Alkohol und scheidet sich beim Verdampfen in Blättchen aus, die leicht ihr Krystallwasser verlieren und bei 120° getrocknet die Zusammensetzung $\mathrm{C_7H_5BaOS}$ besitzen. Der *Aethyläther* $\mathrm{C_7H_5(C_2H_5)OS}$, schon von Tüttscheff (1) erhalten, ist eine durchsichtige ölartige farblose Flüssigkeit, deren Geruch zugeich an Benzoëäther und Mercaptan erinnert. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol; siedet bei 243°. Er kann auch durch Kochen des thiobenzoës. Silbers mit Jodäthyl erhalten werden. Leitet man dagegen Salzsäure in eine alkoholische Lösung des Kalisalzes, so erhält man unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Benzoëäther. Der Thiobenzoësäureäther entwickəlt, mit Kalihydrat oder Kaliumsulfhydrat gekocht, Mercaptan, unter Bildung von benzoës. oder thiobenzoës. Kali. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bildet sich, je nach der Stärke der Salpetersäure, Benzoësäure

(1) Jahresber. f. 1863, 483.

oder Nitrobenzoësäure und Aethylsulfosäure $Ɵ_2H_5SƟ_3H$. — Den *Thiobenzoësäureamyläther* erhält man unter Salzsäureentwickelung in der theoretischen Menge beim Erwärmen von Amylmercaptan und Benzoylchlorid. Er ist eine ölartige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeit, die unter theilweiser Zersetzung gegen 271° siedet. Beim Kochen mit Kaliumsulfhydrat liefert er Amylmercaptan und thiobenzoës. Kali. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bildet sich Benzoësäure oder Nitrobenzoësäure und Amylsulfosäure $Ɵ_5H_{11}SƟ_3H$.

Thiobenzoësäure.

Das *Thiobenzoësäureanhydrid* (Benzoylsulfid) $(Ɵ_7H_5Ɵ)_2 . S$ wird unter Wärmeentwickelung, neben Chlorkalium, durch Einwirkung von Thiobenzoësäureanhydrid auf Benzoylchlorid erhalten. Das erhaltene Product wird mit Wasser und kohlens. Natron behandelt, wobei ein in Aether lösliches Oel bleibt. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung scheidet sich das Anhydrid als ölartige, in der Kälte krystallinisch erstarrende Flüssigkeit ab. Durch Umkrystallisiren aus Aether erhält man die Verbindung rein. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Aus ätherischer Lösung, beim Verdampfen in der Kälte scheidet es sich in grofsen prismatischen Krystallen von wachsartigem Glanze ab. Es schmilzt bei 48°; bei trockener Destillation zersetzt es sich unter Hinterlassung von Kohle und Bildung verschiedener ölartiger und krystallinischer Producte. Das Anhydrid löst sich beim Erwärmen leicht in wässerigem Ammoniak, unter Bildung von Benzamid und thiobenzoës. Ammoniak. Es löst sich in einer alkoholischen Kalilösung unter Bildung von Benzoësäure und Thiobenzoësäure, in einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat unter Bildung von Thiobenzoësäure. Liebig und Wöhler (1) erhielten beim Erwärmen von Schwefelblei mit Chlorbenzoyl ein gelbliches, zu einer weichen krystal-

(1) Ann. Chem. Pharm. III, 267.

Thiobenzoësäure.

linischen Masse erstarrendes Oel, Schwefelbenzoyl. Bei dieser Einwirkung bilden sich jedoch mehrere Thiobenzoylverbindungen. Beim Zusammenbringen von Benzoylchlorid mit trockenem Schwefelblei im Verhältnifs von Pb_2S : 2 (C_7H_5O . Cl) trat von selbst sehr heftige Reaction ein, und als diese nachliefs, wurde das Gemisch einige Zeit auf dem Sandbad erwärmt. Das nach dem Erkalten zu einer festen Masse erstarrte Product wurde einigemal mit kochendem Aether und nachher mit kochendem Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Beim Erkalten des ätherischen Auszugs schieden sich etwas rosagefärbte Krystalle von Benzoylbisulfid ab. Nach dem Abdestilliren des Aethers aus der filtrirten Lösung schied sich ein Oel aus, das der trockenen Destillation unterworfen wurde. Beim Destilliren des Oels blieb viel Kohle zurück und im Destillate wurde ein bald zur weichen krystallinischen Masse erstarrendes gelbes Oel erhalten. Die erhaltene krystallinische Masse enthielt Schwefel, Benzoësäure und andere Producte, aber kein Thiobenzoësäureanhydrid. Aus obigem Schwefelkohlenstoffauszug schieden sich beim Erkalten und Verdampfen grofse prismatische Krystalle von Benzoylbisulfid und in geringer Menge sehr feine dunkelrothe, in kochendem Schwefelkohlenstoff schwer lösliche Nadeln des Bleisalzes der Dithiobenzoësäure (S. 582) $C_7H_5PbS_2$ ab. Da sich das Thiobenzoësäureanhydrid beim Erwärmen zersetzt, wurde die Darstellung aus Benzoylchlorid und Schwefelblei ohne zu starke Erwärmung ausgeführt. Trockenes Schwefelblei wurde vorsichtig mit Benzoylchlorid und Aether vermischt und nach Beendigung der Reaction im Wasserbad erwärmt. Die erhaltene Masse wurde mit kochendem Aether ausgezogen. Beim Erkalten schied sich wieder Benzoylbisulfid ab und aus der abfiltrirten Lösung wurde durch Verdampfen eine mit Oel durchtränkte krystallinische Masse erhalten. Die durch Auspressen vom Oel befreite Masse gab nach dem Umkrystallisiren aus Aether Krystalle von Thiobenzoësäureanhydrid. — Das schon öfters erwähnte Benzoylbisulfid

Thiobenzoësäure.

$(C_7H_5O)_2 . S_2$ wird durch Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff bei langsamem Erkalten oder Verdunsten in glänzenden Prismen oder sechsseitigen Tafeln erhalten. Es ist die beständigste aller Thiobenzoylverbindungen. Es schmilzt bei 128° und ist identisch mit dem Benzoylbisulfid Mosling's (1) (der jedoch den Schmelzpunkt zu 123° angiebt). Es löst sich ziemlich leicht in kochendem Schwefelkohlenstoff, etwas schwerer in kaltem. Bei schnellem Erkalten oder Verdampfen der Lösung scheidet es sich in sechsseitigen oder rhombischen Tafeln aus. Es ist auch schwer löslich in kochendem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten in Nadeln oder dünnen Blättchen aus. Einige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt nimmt es violettrothe Farbe an. Es ist unlöslich in Wasser und wässerigem Ammoniak; Salpetersäure ist auf dasselbe ohne Wirkung. Es löst sich in einer alkoholischen Kalilösung unter Bildung von Benzoësäure und Thiobenzoësäure; in einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat löst es sich leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Bildung von Thiobenzoësäure.

Thiozimmtsäure.

Cinnamylchlorid $C_9H_7O . Cl$ wirkt sehr heftig auf Bleiäthylmercaptid, unter Bildung von Chlorblei und eines über 250° unter theilweiser Zersetzung siedenden, in Aether löslichen, in Wasser unlöslichen Oels (thiozimmts. Aethyl), das beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat Mercaptan entwickelt und ein in Warzen krystallisirendes Kalisalz der *Thiozimmtsäure* (C_9H_7KOS) giebt. — *Chlorsuccinyl* $C_4H_4O_2Cl_2$ wirkt sehr heftig auf Bleiäthylmercaptid und liefert neben Chlorblei ein in Wasser unlösliches, in Aether und Alkohol leicht lösliches, bei der Destillation sich zersetzendes Oel von sehr unangenehmem Geruch.

(1) Jahresber. f. 1861, 402.

Dithiobenzoësäure.

Die schon oben (S. 580) erwähnte, durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Schwefelblei entstandene *Dithiobenzoësäure* erhielten Engelhardt und Latschinoff (1) ebenfalls durch Einwirkung von Schwefelkalium auf *Benzotrichlorid* $C_6H_5 . CCl_3$. — Das Benzotrichlorid, nach Beilstein's (2) Angaben dargestellt, wirkt sehr energisch auf eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium, wobei sich Chlorkalium und dithiobenzoës. Kali bilden :

$$C_7H_5Cl_3 + 2 K_2S = 3 KCl + C_7H_5KS_2.$$

Beim Zusammenbringen tritt von selbst Reaction ein und scheidet sich Chlorkalium aus. Man erwärmt das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbade, filtrirt vom Chlorkalium ab und wäscht mit Alkohol nach. Erwärmt sich hierbei das Gemisch zu stark, was bei genügender Verdünnung mit Alkohol nicht vorkommt, so zersetzt sich das Kalisalz unter Bildung eines in Alkohol schwer löslichen Harzes. Die vom Chlorkalium abfiltrirte rothe Lösung wird mit Wasser versetzt, wobei sich stets etwas harzartiger Stoff abscheidet. Die hiervon abfiltrirte Lösung enthält Schwefelkalium, das Kalisalz und etwas Chlorkalium. Versetzt man mit essigs. Blei, so fällt anfangs Schwefelblei. Man filtrirt ab und erhält hierauf mit essigs. Blei einen rothen Niederschlag von fast reinem *Bleisalz* $C_7H_5PbS_2$, der aus kochendem käuflichem Benzol (Siedepunkt 122 bis 130°) umkrystallisirt wird. Beim Behandeln desselben mit Schwefelkalium oder Schwefelammonium erhält man rothe wässerige Lösungen des Ammoniak- oder Kalisalzes.

Die freie *Dithiobenzoësäure* erhält man beim Behandeln des Ammoniak- oder Bleisalzes mit Salzsäure. Sie ist unbeständig und zersetzt sich an der Luft sehr bald. Aus dem Ammoniaksalz erhält man sie als schweres dunkelviolettrothes Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 455; Bull. soc. chim. [2] XI, 159. — (2) Jahresber. f. 1867, 660.

Aether und Alkohol. In Ammoniak löst sie sich unter Bildung des Ammoniaksalzes; mit essigs. Blei und Quecksilberchlorid giebt sie Niederschläge der betreffenden Salze. Beim Erwärmen des Bleisalzes mit starker Salzsäure zersetzt sich dieses unter Ausscheidung der Säure, die man durch Aether ausziehen kann. Eine kleine Menge der Säure in Aether gelöst färbt die Flüssigkeit schön carminroth. An der Luft verwandelt sie sich, sowohl unter Wasser als auch in ätherischer Lösung in eine feste harzartige, Masse (wohl ein Gemenge von $(C_7H_5)_2 . S_3$ und $(C_7H_5)_2 . S_4$), die in Wasser, verdünntem Ammoniak, wässerigem Kali, Aether und Alkohol unlöslich, in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird sie in Schwefelkalium und benzoës. Kali zersetzt, beim Kochen mit Salpetersäure zu Schwefelsäure und Benzoësäure oxydirt. — Die wässerige Lösung des Ammoniaksalzes hat eine dunkel orangerothe Farbe, giebt mit essigs. Blei einen mennigrothen Niederschlag des Bleisalzes, mit salpeters. Silbcr einen braunrothen Niederschlag des Silbersalzes, mit Quecksilberchlorid einen bräunlichgelben Niederschlag des Quecksilbersalzes, mit salpeters. Wismuth einen rothen und mit Kupfervitriol einen schwarzbraunen Niederschlag. Die wässerige Lösung zersetzt sich sehr leicht, unter Abscheidung eines in Ammoniak unlöslichen Harzes. Das *Kalisalz* ist in Wasser mit dunkelrother Farbe löslich, eben so in Aether und Alkohol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Beim Verdampfen zersetzt es sich unter Bildung eines harzartigen Stoffes. — Das *Bleisalz* $C_7H_5PbS_2$ ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol und Aether und krystallisirt hieraus beim Erkalten in sehr feinen orangerothen Nadeln. Es löst sich leichter in kochendem Schwefelkohlenstoff und noch leichter in kochendem sogenanntem Benzol (Siedepunkt 122 bis 130°) und scheidet sich beim Erkalten in schönen rothen Nadeln ab. Verdünnte Salz- und Schwefelsäure sind ohne Wirkung, beim Kochen mit starker Salzsäure erhält man

Dithiobenzoësäure.

Dithiobenzoësäure.

die freie Säure. Beim Erwärmen mit Salpetersäure oxydirt sich das Bleisalz unter Bildung von schwefels. Blei. — Das *Quecksilbersalz* $C_7H_5HgS_2$ wird aus Weingeist umkrystallisirt. Es ist unlöslich in Wasser, zersetzt sich leicht beim Erwärmen unter Bildung von Quecksilbersulfid, ist löslich in kochendem Aether, Alkohol und Benzol. Aus Alkohol krystallisirt es in röthlich-goldgelben, dem Musivgold ähnlichen Blättchen, aus Benzol in goldglänzenden, zu Büscheln vereinigten Blättchen. — Das *Silbersalz* $C_7H_5AgS_2$ ist unlöslich in Wasser und Benzol.

Die *Chlordithiobenzoësäure* erhält man durch Behandeln von *Monochlorbenzotrichlorid* (vgl. S. 361) mit alkoholischem Schwefelkalium :

$$C_7H_4Cl_4 + 2\,K_2S = C_7H_4ClKS_2 + 3\,KCl$$

Die von dem ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirte Lösung des Kalisalzes wird mit Wasser versetzt und aus der mit Aether und Schwefelkohlenstoff behandelten wässerigen Lösung durch essigs. Blei das *Bleisalz* $C_7H_4ClPbS_2$ gefällt. Diefs Bleisalz ist ein mennigrother Niederschlag, der sich in kochendem Benzol und Schwefelkohlenstoff löst und beim Erkalten in feinen rothen Nadeln krystallisirt. Das reine Bleisalz lieferte beim Erwärmen mit starker Salzsäure die *Säure* $C_7H_5ClS_2$ als violettrothes Oel, die mit Aether ausgezogen, mit Alkohol vermischt und mit Quecksilberchlorid gefällt wurde. Der erhaltene bräunlichgelbe Niederschlag des *Quecksilbersalzes* $C_7H_4ClHgS_2$ löst sich in kochendem Alkohol etwas schwieriger, als das Salz $C_7H_5HgS_2$, und krystallisirt beim Erkalten in grünlich-goldgelben glänzenden Blättchen. — Dieselbe Säure hatte wahrscheinlich auch Fleischer (1) unter den Händen.

Es ist also jetzt die vollständige Reihe der Thiobenzoësäuren bekannt :

(1) Jahresber. f. 1866, 603.

$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}C_7H_5S\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_7H_5S\\H\end{matrix}\right\}S$
Benzoësäure	Thiobenzoësäure (S. 571)	Fleischer's Thiobenzoësäure aus Sulfobenzol (1)	Dithiobenzoësäure.

Sulfosäuren.

Eine allgemeine Bildungsweise von *Sulfosäuren* ist von A. Strecker (2) entdeckt und von ihm und mehreren Seiner Schüler zur Darstellung verschiedener derartiger Säuren angewendet worden. Kommt nämlich ein Chlor-, Brom- oder Jodsubstitutionsproduct in wässeriger Lösung mit neutralem schwefligs. Alkali zusammen, so tritt das Halogen aus, dessen Stelle von dem Rest des schwefligs. Alkali's eingenommen wird, z. B.

Methyljodid				Methylsulfos. Kali
$CH_3.J$	+	KSO_3K	=	$CH_3.SO_3K + KJ$
Aethylenbromid				Aethylendisulfos. Kali
$C_2H_4Br_2$	+	$2KSO_3K$	=	$C_2H_4.(SO_3K)_2 + 2KBr$
Trichlorhydrin				Glyceryltrisulfos. Kali
$C_3H_5Cl_3$	+	$3KSO_3K$	=	$C_3H_5.(SO_3K)_3 + 3KCl.$

Zuweilen findet aufser dieser Reaction noch eine andere statt, wobei die schweflige Säure reducirend einwirkt. Wird z. B. *Chloroform* mit neutralem schwefligs. Alkali erhitzt, so erhält man unter anderen Producten *methylendisulfos. Alkali*, wobei zuerst Umwandlung von Chloroform in Methylenchlorid und hierauf erst Ersatz des Chlors durch SO_3K erfolgt. Die Einwirkung erfolgt hierbei theils schon bei gewöhnlicher Temperatur und unter Wärmeentwickelung (z. B. bei Methyljodid), theils erst in höherer Tem-

(1) Jahresber. f. 1866, 603. — (2) Sitzungsber. der math.-phys. Klasse der bayr. Academie v. 1. Februar 1868, S. 310; Zeitschr. Chem. 1868, 258; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 90; Chem. Centr. 1868, 427; Bull. soc. chim. [2] X, 258. Die in mehreren Dissertationen aus dem Jahr 1866 niedergelegten Resultate sind erst später in Journalen veröffentlicht worden. Im Jahresber. f. 1867 wurde die im Aprilheft 1868 (CXLVI, 37) der Ann. Chem. Pharm. erschienene Notiz von C. Gräbe über die Bildung von Aethylsulfosäure aus Aethyljodid und schwefligs. Alkali schon aufgenommen.

Sulfosäuren. peratur, öfters erst über dem Siedepunkt des Wassers. Diese Bildungsweise klärt zugleich auch die Constitution der Sulfosäuren wesentlich auf, indem sie zeigt, dafs dieselben den Rest der schwefligen Säure mittelst des Schwefelatoms an den Kohlenstoff gebunden enthalten. Dagegen nimmt Strecker [wie Wurtz (1)] an, dafs in der ätherschwefligen Säure das Schwefelatom nur mittelst Sauerstoff an den Kohlenstoff gebunden sei.

A. Strecker giebt über das Verhalten des *Chloroforms* gegen neutrale schwefligs. Alkalien Folgendes an. Beim Erhitzen von Chloroform mit einer ziemlich concentrirten Lösung von neutralem schwefligs. Kali auf 180° in zugeschmolzenen Röhren ist ersteres nach 12 bis 24 Stunden verschwunden; beim Oeffnen entweicht etwas Methylchlorid und beim Abkühlen krystallisirt oft *methylendisulfos. Kali* $CH_2(SO_3K)_2$ aus. Die leichter löslichen Kalisalze bestanden (neben Chlorkalium) aus einem nicht trennbaren Gemenge von *bichlormethylsulfos. Kali* $CHCl_2 . SO_3K$ und *methylsulfos. Kali* $CH_3 . SO_3K$; dagegen blieb es unbestimmt, ob auch *chlormethylsulfos. Kali* $CH_2Cl . SO_3K$ beigemengt war. Das *Jodoform*, welches durch Reductionsmittel so leicht in *Methylenjodid* CH_5J_2 übergeführt wird, gab mit schwefligs. Kali erhitzt wesentlich *methylendisulfos. Kali*.

Vierfach-Chorkohlenstoff wurde beim Erhitzen mit schwefligs. Kali nur langsam bei 150 bis 180° angegriffen, es entstand schwefels. Kali, sowie Sulfosäuren in geringer Menge. Der gröfste Theil zersetzte sich in Kohlensäure und Salzsäure :

$$CCl_4 + 2H_2O = CO_2 + 4HCl.$$

Jodcyan zersetzt sich mit schwefligs. Kali sogleich in schwefels. Kali, Cyanwasserstoff und Jodwasserstoff :

$$CNJ + K_2SO_3 + H_2O = K_2SO_4 + CNH + JH.$$

(1) Jahresber. f. 1867, 557.

Sulfosäuren.

Methyljodid wirkt, wie A. Collmann (1) mittheilt, schon bei gewöhnlicher Temperatur (im Sonnenlicht) auf neutrales schwefligs. Kali ein, zur vollständigen Zersetzung erhitzt man am Besten auf 100 bis 120°. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich ein Doppelsalz von *methylsulfos. Kali* und Jodkalium in farblosen Nadeln ab. Collmann stellte hieraus das reine sulfomethyls. Kali und andere Salze der Säure dar, welche mit den bekannten Salzen der auf anderen Wegen erhaltenen Sulfomethylsäure übereinstimmten. Durch Einwirkung von Methyljodid auf neutrales schwefligs. Natron stellte Collmann auf die oben angegebene Weise das *Doppelsalz* $4\,CH_3SO_3Na + NaJ$ dar. Collmann versuchte vergebens, die Methylsulfosäure durch Erhitzen ihrer Salze mit Brom und Wasser auf 150° zu bromiren.

Ueber die Bildung der *Aethylsulfosäure* theilt C. Bender (2) Folgendes mit. Jodäthyl wird mit neutralem schwefligs. Natron in concentrirter Lösung auf 130 bis 150° erhitzt, die Lösung eingedampft und der Rückstand mit kochendem Weingeist behandelt. Beim Erkalten scheidet sich ein *Doppelsalz* $4\,C_2H_5SO_3Na + NaJ$ in seideglänzenden Krystallnadeln ab, die in Wasser und in Weingeist leicht löslich sind. Dasselbe Doppelsalz wurde mit dem aus Mercaptan bereiteten äthylsulfos. Salz ebenfalls erhalten. Zur Darstellung des reinen Natronsalzes wird das Jod mit salpeters. Blei ausgefällt und nach Abscheidung des gelösten Blei's mit Schwefelwasserstoff durch Eindampfen und Auflösen in kochendem Weingeist das *Natronsalz* erhalten. Dieses wurde in *Barytsalz* übergeführt, das mit 1 Mol. Krystallwasser in rhombischen Tafeln krystallisirt. C. Bender

(1) Inauguraldissertation, Tübingen 1866; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 101. — (2) Inauguraldissertation, Tübingen 1866; Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 96.

Sulfosäuren. berichtet auch über die Darstellung der *Aethylendisulfosäure* (Disulfätholsäure). Das Natronsalz dieser Säure erhielt Er durch Kochen einer concentrirten Lösung von neutralem schwefligs. Natron mit Aethylenbromid in einem mit Rückflufskühler versehenen Apparat. Es bildet farblose undurchsichtige Krystalle (1) des monoklinometrischen Systems, $C_2H_4 . S_2O_6Na_2 + 2 H_2O$, die an trockener Luft leicht verwittern. Es ist in Weingeist unlöslich. Selbst durch concentrirte Schwefelsäure wird daraus die Säure nur spurweise abgeschieden. Durch Erhitzen mit einer Lösung von Jodwasserstoff wird je nach den Verhältnissen schweflige Säure, Schwefel oder Schwefelwasserstoff daraus abgeschieden.

A. Collmann (2) hat ferner aus salzs. Aethylenoxyd die *Isäthionsäure* (Oxäthylsulfosäure) erhalten. Das Erhitzen mit schwefligs. Natron geschah hierbei in verschlossenen Gefäfsen auf 170 bis 180°. Die eingedampfte Lösung gab an kochenden Weingeist isäthions. Natron ab, das durch Behandlung mit Schwefelsäure, Eindampfen, Ausziehen mit Weingeist und Sättigen mit kohlens. Baryt in Barytsalz übergeführt wurde.

Folgende Gleichung erklärt die Bildung des isäthions. Natrons :

$$\begin{matrix} CH_2 . OH \\ | \\ CH_2 . Cl \end{matrix} + NaSO_3Na = \begin{matrix} CH_2 . OH \\ | \\ CH_2 . SO_3Na \end{matrix} + NaCl.$$

Collmann berichtet endlich noch über die von Ihm bewirkte Umwandlung der *Monochloressigsäure* in *Sulfoessigsäure.* Die Säure wurde unmittelbar mit schwefligs. Natron gekocht, nach einigen Stunden eingedampft und der Rückstand mit kochendem Weingeist ausgezogen. Die Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt, im Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand wieder in Weingeist

(1) Vgl. Husemann, Jahresber. f. 1862, 429. — (2) In der S. 587 angeführten Abhandlung.

aufgenommen und nach längerem Kochen mit Wasser mit kohlens. Baryt neutralisirt. Das so dargestellte Barytsalz stimmt genau mit dem Barytsalz der von Melsens dargestellten Sulfoessigsäure überein.

Dichloroxymethylsulfinsäure.

Trichlormethylsulfochlorid liefert nach O. Loew (1) mit Ammoniak, Anilin und anderen organischen Basen interessante, leicht zu isolirende Verbindungen. *Cyansilber* wirkt bei höherer Temperatur auf das in Aether gelöste Chlorid ein; Natrium giebt unter anderen bei der Einwirkung auf die Lösung in wasserfreiem Aether Natriumhyposulfit. — Wird in eine concentrirte Lösung von *Cyankalium* das Chlorid portionenweise eingetragen, so entweicht unter bedeutender Wärmeentwickelung Cyan und Cyanwasserstoff, gleichzeitig scheidet sich Paracyan ab und die Flüssigkeit färbt sich braunschwarz. Durch Ausschütteln mit Aetheralkohol, Abheben der oberen Schicht und Verdunstenlassen derselben erhält man einen Brei von bräunlichen Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle als farblose rhombische Tafeln erhalten werden. Diese Krystalle stellen das Kalisalz der *dichloroxymethylschwefligen Säure* vor, die mit der *Dichlormethylsulfosäure* [Kolbe (2)] isomer ist :

Dichlormethylsulfosäure	Dichloroxymethylschweflige Säure
$\mathrm{CCl_2H \,.\, SO_3H}$	$\mathrm{CCl_2(OH) \,.\, SO_2H}$.

Ihre Bildung geht, wie Löw annimmt, nach folgenden Gleichungen vor sich :

$$\mathrm{CCl_3 \,.\, SO_2Cl + KCy = CCl_3 \,.\, SO_2K + CyCl}$$
$$\mathrm{CCl_3 \,.\, SO_2K + H_2O = CCl_2(OH) \,.\, SO_2K + HCl}.$$

Die neue Säure wird von Salpetersäure schon in der Kälte mit Heftigkeit zersetzt; sie zeigt überhaupt sowohl in freiem Zustand, als in den Salzen grofse Neigung sich zu zersetzen, ja das Bleisalz zerlegt sich nach einigen Tagen

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 518; Bull. soc. chim. [2] XI, 486. — (2) Ann. Chem. Pharm. LIV, 145.

Dichloroxymethylsulfinsäure.

bei gewöhnlicher Temperatur von selbst. Das dichloroxymethylschwefligs. Kali verliert beim Kochen mit Wasser noch ein Atom Chlor; es bildet sich Chlorkalium. Es wird stets bei der Darstellung schon ein Theil zersetzt und man findet als secundäres Product viel Kaliumsulfit. Wird das Kalisalz mit Kalilauge gekocht, so entweicht ein dem Chloroform ähnlich riechender Körper, zugleich wird Kaliumsulfit und Chlorid gebildet. Beim Erwärmen des Salzes mit Silbernitrat entsteht viel Chlorsilber. Erhitzt man das Salz in einer Glasröhre, so tritt unter anderm der Geruch der schwefligen Säure auf, Chlorkalium bleibt zurück. — Löst man das Kalisalz in wenig Wasser, versetzt mit etwas Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus, so erhält man die freie Säure. Sie krystallisirt in büschelförmig vereinigten Nadeln, zersetzt sich jedoch allmälig und zerfliefst. Wird sie mit Zink und Schwefelsäure zusammengebracht, so tritt der Geruch nach Schwefelmethyl auf; zugleich entsteht eine in langen Nadeln krystallisirende, durch Aether ausziehbare Verbindung. — Durch Neutralisiren der Säure mit kohlens. Baryt erhält man das in Wasser und Alkohol lösliche, in glänzenden Blättchen krystallisirende *Barytsalz*. Das *Bleisalz*, durch vorsichtiges Verdunsten erhalten, bildet Krystallkrusten; es zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig unter Bildung von Chlorblei, bei 100° schwärzt es sich unter Auftreten eines durchdringenden Geruches. Durch Destillation bei 150 bis 160° wird ein öliges, penetrant riechendes Destillat erhalten; der Körper ist in Alkohol löslich, Wasser zersetzt ihn. — Wird das trockene Kali- oder Bleisalz oder die freie Säure mit Salpetersäure übergossen, so tritt momentan sehr heftige Reaction ein, der Schwefel tritt als Schwefelsäure aus und ein Nitrokörper, von einem dem Chlorpikrin ähnlichen Geruch, schlägt sich in Oeltropfen nieder, die bald krystallinisch erstarren.

Methintrisulfosäure.

Beim Erhitzen von trockenem methylätherschwefels. Kalk mit stark rauchender Schwefelsäure im Wasserbad

Methintrisulfosäure.

fand, wie M. Theilkuhl (1) mittheilt, Verkohlung und Entwickelung von schwefliger Säure statt. Durch Auskochen mit Wasser, Sättigen mit kohlens. Blei, Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Filtrat und Sättigen der freien Säure mit kohlens. Kalk (oder kürzer, durch directes Sättigen der ursprünglichen Lösung), erhielt Er beim Verdunsten derbe Prismen von *methintrisulfos. Kalk* $CH(SO_3Ca)_3 + H_2O$. Er ist in Wasser leicht, in verdünntem Weingeist weniger, gar nicht in absolutem Weingeist löslich. Durch Erwärmen verliert er sein Krystallwasser, ist aber dann sehr beständig und wird auch von Salpetersäure nicht angegriffen. Durch doppelten Austausch erhielt Er das *Barytsalz* $CH(SO_3Ba)_3 + 4^1/_2\ H_2O$, als einen aus feinen glänzenden Blättchen bestehenden Niederschlag. Es löst sich in kochendem Wasser und in kochender verdünnter Salzsäure, und krystallisirt entweder in Nadeln oder Blättern, doch stets mit demselben Wassergehalt. Das *Kalisalz* $CH(SO_3K)_3$ wird durch genaues Ausfällen des kochenden Kalksalzes mit reinem doppelt-kohlens. Kali erhalten. Es ist leicht in Wasser löslich und krystallisirt in harten glänzenden Prismen. Das *Bleisalz* wurde erhalten durch Fällen der schwach mit Alkohol versetzten Lösung des Kalksalzes mit essigs. Bleioxyd und Auswaschen mit verdünntem Weingeist. In Wasser schwer löslich, besteht es aus mikroscopischen sternförmig gruppirten Nadeln. Zur Darstellung der *freien Säure* wurde das Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf beim Eindampfen unter der Luftpumpe die Säure in langen schönen Nadeln anschofs, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, selbst zerfliefslich sind. — Bei einem Versuch, wobei Acetonitril mit der dreifachen Menge rauchender Schwefelsäure lange erhitzt wurde, erhielt Er, durch Neutralisation mit

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 134; Chem. Centr. 1868, 636; Zeitschr. Chem. 1869, 68; J. pr. Chem. CVI, 224; Chem. Soc. J. [2] VI, 192; Bull. soc. chim. [2] X, 460.

Methiontrisulfosäure.

kohlens. Baryt, ein in feinen Nadeln krystallisirtes Salz, das bei 200° getrocknet, die Zusammensetzung des *methylendisulfos. Baryts* besafs.

W. Städel (1) hat die Einwirkung des *Monochloräthylchlorids* auf neutrale schwefligs. Alkalien untersucht. Nach 24stündigem Kochen in einer mit Rückflufskühler versehenen Retorte wurde das noch unverbunden gebliebene Chlorid abdestillirt und die Lösung mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde mit Weingeist ausgezogen, die Lösung im Wasserbad verdampft und nach dem Kochen mit Wasser, zur Zerstörung der Aetherschwefelsäure, mit kohlens. Baryt gesättigt. Es hatten sich zwei Barytsalze gebildet, deren eines *oxäthylidensulfos. Baryt* (zuerst als *monosulfäthylidenoxys. Baryt* bezeichnet), $C_2H_4(OH)SO_3Ba$, in glänzenden durchsichtigen und harten Krystallen zuerst anschofs, während das zweite, als *äthylidendisulfos. Baryt*, $C_2H_4(SO_3Ba)_2$, bezeichnet, in der Mutterlauge blieb und durch weiteres Verdunsten in äufserst leicht löslichen krystallinischen Blättchen erhalten wurde. Diese enthalten 2 Mol. Krystallwasser, das schon bei 100 bis 110° entweicht. Die Lösung dieses Barytsalzes trübt sich beim Kochen unter Abscheidung von schwefligs. Baryt und nimmt saure Reaction an. Städel nimmt an, dafs hierbei die Oxäthylidensulfosäure nach folgendem Schema entstehe :

$$CH_3.CH(SO_3Ba)_2 + H_2O = CH_3.CH(OH)(SO_3Ba) + HSO_3Ba.$$

Die Säure ist der Aethylendisulfosäure (Disulfätholsäure) isomer, aber weit unbeständiger als diese.

Von den Salzen der Oxäthylidensulfosäure hat Städel aufser dem Barytsalz (das mit 1 oder $^1/_2$ Mol. Wasser krystallisirte) noch das *Ammoniaksalz* $C_2H_4(OH).(SO_3NH_4)$ genauer untersucht. Es krystallisirt in wasserfreien kleinen

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 272. Ausführl. in der Schrift : Ueber die Substitutionsproducte der Haloïdäther des Aethyls, Tübingen 1869; Bull. soc. chim. [2] XI, 147.

Aethylidensulfosäure.

Octaëdern, schmilzt bei 140°, verliert bei 220° unter theilweiser Zersetzung nur etwa 1 pC. an Gewicht, blieb aber hierbei gröfstentheils unverändert.

Von anderen Salzen wird noch angegeben, dafs das Kalksalz in harten Krusten krystallisirt, Kali- und Natronsalze nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Die Silber-, Kupfer- und Zinksalze sind krystallisirbar, in Wasser und Weingeist ungemein löslich.

Städel nimmt an, dafs das Monochloräthylidenchlorid zwei Phasen der Einwirkung zeige, die durch folgende Gleichungen ausdrückbar seien :

$$\Theta_2H_4Cl_2 + S\Theta_3K_2 = \Theta_2H_4ClS\Theta_3K + KCl$$
$$\Theta_2H_4Cl_2 + 2\,S\Theta_3K_2 = \Theta_2H_4(S\Theta_3K)_2 + 2\,KCl.$$

Die zuerst gebildete chlorhaltige Säure, sowie die zweite Disulfosäure gehe hierauf in die Oxäthylidensulfosäure über, erstere unter Ersatz von Cl durch ΘH, letztere wie oben angegeben unter Austreten von schwefliger Säure.

Isäthionsäure.

E. Erlenmeyer und L. Darmstädter (1) haben durch Erwärmen von Aethylenoxyd mit zweifach-schwefligs. Alkalien auf 100° (in zugeschmolzenen Röhren) Isäthionsäure erhalten. Sie drücken diese Reaction durch folgende Gleichung aus :

Aethylenoxyd — Isäthions. Natron

$$\begin{matrix} H_2\Theta \\ | \\ H_2\Theta \end{matrix}\!\!>\Theta + HS\Theta_3Na = \begin{matrix} H_2\Theta(\Theta H) \\ | \\ H_2\Theta.S\Theta_3Na \end{matrix}$$

Diese Bildungsweise ist fast übereinstimmend mit der von Collmann (vgl. S. 588) angegebenen, nämlich der Einwirkung von salzs. Aethylenoxyd auf neutrales schwefligs. Natron.

Amylendisulfosäure.

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf schwefligs. Chlorkohlenstoff erhielt F. Ilse (2) eine zweibasische Säure

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 342; Bull. soc. chim. [2] X, 259. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 145; Chem. Centr. 1868, 716; Bull. soc. chim. [2] X, 397; J. pr. Chem. CVI, 247; Zeitschr. Chem. 1869, 257.

Amylendisulfinsäure.

von der Zusammensetzung $C_5H_{10}(SO_2H)_2$, welche Er *Amylendisulfinsäure* nennt. In eine Lösung von schwefligs. Chlorkohlenstoff in 3 Th. wasserfreiem Aether wird unter guter Abkühlung durch Eiswasser langsam Zinkäthyl getropft, bis 2 Mol. Zinkäthyl auf 1 Mol. schwefligs. Chlorkohlenstoff verbraucht sind, worauf die Mischung einige Zeit in der Kälte stehen bleibt. Sie wird sodann im Wasserbad mit aufsteigendem Kühler einige Stunden erhitzt, hierauf der Aether im Wasserbad abdestillirt und der Rückstand in viel Wasser gegossen. Die filtrirte Lösung wird mit Barythydrat versetzt, der gelöste Baryt wieder mit Schwefelsäure ausgefällt und die Säure mit kohlens. Silberoxyd gesättigt. Da aber das Silbersalz nicht krystallisirte und fortwährend Silber abschied, so wurde es wieder in Barytsalz zurückverwandelt.

Das *Barytsalz* $C_5H_{10}(SO_2Ba)_2 + 2\,H_2O$ krystallisirt in glänzend weifsen Schuppen, die bei 100° das Wasser verlieren, unter partieller Zersetzung des Salzes. Es löst sich in 3 bis 4 Theilen kochendem Wasser und in 6 bis 8 Theilen kaltem Wasser; in wasserfreiem Weingeist ist es so gut wie unlöslich. Das *Kalisalz* $C_5H_{10}(SO_2K)_2 + 2\,H_2O$ krystallisirt aus Weingeist in kleinen feinen Nadeln; es ist zerfliefslich und in Weingeist ziemlich leicht löslich. Das *Zinksalz* $C_5H_{10}(SO_2Zn)_2 + 4\,H_2O$ krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, aus kochendem Weingeist erhält man beim Erkalten das Salz in gelblich-weifsen Schüppchen. Das *Bleisalz* $C_5H_{10}(SO_2Pb)_2$ krystallisirt aus Wasser in glänzenden schneeweifsen Blättchen, ohne Krystallwasser, die in Weingeist ziemlich schwer löslich sind. Die aus dem Bleisalz isolirte Säure bildet nach dem Eindampfen eine dickflüssige gelbliche Masse, die nicht krystallisirt.

Ilse nimmt an, bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf schwefligs. Chlorkohlenstoff entstehe zuerst *trichlormethylschwefligs. Zink* und Aethylchlorid :

$$CCl_3 . SO_2Cl + ZnC_2H_5 = CCl_3 . SO_2Zn + C_2H_5Cl.$$

Ersteres zersetze sich hierauf weiter mit Zinkäthyl in amylendisulfins. Zink, nach der Gleichung:

Amylendisulfinsäure.

$$2\,(ƐCl_3 . SƟ_2Zn) + 2\,ZnƐ_2H_5 = Ɛ_5H_{10}(SƟ_2Zn)_2 + 2\,ZnCl + ƐCl_4.$$

Der Chlorkohlenstoff (1) aber werde ebenfalls durch Zinkäthyl weiter zersetzt, unter Freiwerden von Aethylen, Propylen und Aethylchlorid. Das bei der Reaction freiwerdende Gas wurde in der That von Brom absorbirt und gab, wie es schien, ein Gemenge von Aethylenbromid und Propylenbromid. Als Nebenproduct tritt bei der beschriebenen Reaction ein gelbliches, schweres, schwefelhaltiges Oel, von scharfem campherartigem Geruch auf.

Chlormethyloisäthionsäure.

Im Anschluſs an die (S. 454) mitgetheilten Untersuchungen hat L. Darmstädter (2) auch die Einwirkung des Epichlorhydrins auf schwefligs. Alkalien studirt. Mit saurem schwefligs. Natron verbindet sich das Epichlorhydrin zu *chlormethyloisäthions. Natron*, $Ɛ_3H_6ClSƟ_4Na + H_2Ɵ$, aus Alkohol krystallisirt, aus Wasser $Ɛ_3H_6ClSƟ_4Na + 2\,H_2Ɵ$. Letzteres Salz krystallisirt in groſsen glasglänzenden Prismen des monoklinometrischen Systems, mit den Flächen: $\infty P . 0P . + P\infty + mP\infty$ und den Kantenwinkeln $\infty P : \infty P = 112^0 30'$; $\infty P : + P\infty = 105^0$; $0P : + P\infty = 118^0 45'$. Die Krystalle sind sehr vollkommen nach der Basis spaltbar.

Die freie Säure ist ein stark saurer Syrup, der sehr begierig Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Das *Bleisalz* $(Ɛ_3H_6ClSƟ_4)_2Pb + 2\,H_2Ɵ$ bildet glasglänzende, sternförmig gruppirte Prismen, leicht in Wasser und Weingeist löslich. Das *Barytsalz* $(Ɛ_3H_6ClSƟ_4)_2Ba + H_2Ɵ$ krystallisirt in perlmutterglänzenden schiefrhombischen Tafeln. Das *Kalksalz* $(Ɛ_3H_6ClSƟ_4)_2Ɛa + 6\,H_2Ɵ$ wird in mikroscopischen vierseitigen schiefrhombischen Tafeln erhalten. Die Nadeln des *Silbersalzes* $Ɛ_3H_6ClSƟ_4Ag + 3\,H_2Ɵ$ gehen

(1) Jahresber. f. 1862, 447. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 119. Vorläuf. Anz.: Zeitschr. Chem. 1868, 342; Chem. Centr. 1869, 511.

Chlormethylisäthionsäure. über Schwefelsäure in das Salz $C_3H_6ClSO_4Ag + H_2O$ über. — Das Epichlorhydrin verhält sich daher gegen saure schwefligs. Salze analog wie das Aethylenoxyd (vgl. S. 593).

Glycerinsulfosäuren. A. Schäuffelen (1) stellte durch Austausch zwischen Dichlorhydrin und schwefligs. Kali das Kalisalz einer als *Glycerindisulfosäure* (Disulfoglycerinsäure) bezeichneten Säure dar. Schon nach $1^1/_2$ stündigem Kochen war das Dichlorhydrin verschwunden und die Lösung erstarrte beim Stehen zu Krystallen von *glycerindisulfos. Kali* $C_3H_5(OH)(SO_3K)_2 + 2 H_2O$. Die wasserhellen Krystalle gehören (nach den Messungen von G. Werner) dem rhombischen System an, mit vorherrschenden Octaëderflächen, der Geradendfläche und rhombischen Säule. Das Axenverhältniſs ist 0,41 : 0,48 : 1. In warmem Wasser ist es leicht löslich, weniger in kaltem Wasser. Versetzt man eine kochende Lösung dieses Salzes mit Chlorbaryum, so scheidet sich wasserfreier *glycerindisulfos. Baryt* $C_3H_5(OH)(SO_3Ba)_2$ als weiſses Krystallpulver ab. Es löst sich nur schwer in Wasser auf; beim Verdunsten krystallisirt hieraus ein Salz, mit 2 Mol. Wasser verbunden, in weiſsen Warzen, das sich leichter in Wasser löst. Durch Behandeln dieses Salzes mit Schwefelsäure und Sättigen der freien Säure mit kohlens. Blei erhielt Schäuffelen das *neutrale Bleisalz* $C_3H_5(OH)(SO_3Pb)_2 + 2 H_2O$ in groſsen wasserhellen Krystallen, die in Wasser sehr löslich sind. Sättigt man dagegen die Säure mit Bleioxydhydrat, so erhält man ein alkalisch reagirendes, in Wasser leicht lösliches und nicht krystallisirbares *basisches Bleisalz*. Durch Behandeln des Barytsalzes mit kohlens. Ammoniak wurde das *Ammoniaksalz* in weiſsen harten, sehr leicht löslichen Krystallen erhalten. Das *Kalksalz* bildet kleine harte, in Weingeist unlösliche Krystalle. Das *Silbersalz* $C_3H_5(OH)(SO_3Ag)_2$

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 111; Chem. Centr. 1868, 427.

bildet weifse warzige Krystalle, die sich im Licht wenig schwärzen; es löst sich nicht in wasserfreiem, wenig in wasserhaltigem Weingeist. Das Kupfersalz wurde in hellblauen, in Wasser leicht löslichen Krystallen erhalten. Die *freie Säure*, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, bildet einen auch nach langem Stehen über Schwefelsäure nicht krystallisirenden Syrup.

Glycerinsulfosäuren.

Aus dem *Trichlorhydrin* stellte Schäuffelen durch längeres Kochen mit einer concentrirten Lösung von schwefligs. Kali die *Glycerintrisulfosäure* dar. Beim Eindampfen krystallisirte das sulfos. Salz mit Chlorkalium gemengt, wovon es durch Krystallisation nicht zu trennen war. Es wurde daher mit Schwefelsäure eingedampft, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen und die Lösung der freien Säure nach dem Kochen mit Wasser mit kohlens. Baryt gesättigt. Beim Erkalten schied sich *glycerintrisulfos. Baryt* $C_3H_5(SO_3Ba)_3$ als ein weifses, in Wasser schwer lösliches Krystallpulver ab. Durch Verdunsten der Lösung wurde dasselbe Salz, mit Krystallwasser verbunden, in leichter löslichen Krystallen erhalten.

Benzolsulfosäure.

F. Lindow und R. Otto (1) untersuchten das Verhalten einiger Sulfoderivate des Benzols. — Erhitzt man *Sulfobenzolamid* $C_6H_5SO_2 . NH_2$ mit Kalihydrat auf 150°, so bildet sich wahrscheinlich ein kalihaltiges Sulfobenzolamid, das sich in Wasser leicht löst, durch Säuren jedoch unter Regenerirung des Amids zersetzt wird. Erhitzt man stärker, auf 250 bis 300°, so verflüchtigt sich Ammoniak; löst man nun in Wasser, so fällen Säuren unter Entwickelung von schwefliger Säure Phenol :

$$C_6H_5SO_2 . NH_2 + 3 HKO = NH_3 + C_6H_5 . OK + SO_3K_2 + H_2O.$$

Erhitzt man *Chlorsulfobenzolamid* in gleicher Weise mit Kalihydrat auf 250 bis 300°, so tritt Ammoniak auf und

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 241; Zeitschr. Chem. 1868, 39; Pharm. Centr. 1868, 767; Bull. soc. chim. [2] X, 149.

Benzolsulfosäure.

aus der wässerigen Lösung des Productes fällt Salzsäure unter Entwickelung von schwefliger Säure einen harzigen Körper, aus welchem Aether eine chlorfreie, in Wasser lösliche Verbindung auszog, die zu einer Krystallmasse erstarrte, deren Untersuchung noch nicht beendigt ist; Monochlorphenol konnte nicht nachgewiesen werden. — Durch Einwirkung von Cyankalium auf *Sulfobenzolchlorid* (1) wurde hauptsächlich Phenylbisulfid $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right\}S_2$ in den characteristisch riechenden, bei 61 bis 62° schmelzenden weifsen Nadeln erhalten. — *Chlorbenzolschweflige* Säure, längere Zeit mit Natriumamalgam in Berührung, liefert die chlorfreie benzolschweflige Säure, sowie ein süfslich riechendes Oel, das in Wasser unlöslich, sich in Alkohol und Aether löst, allmälig krystallinisch erstarrt und durch Zink und Schwefelsäure in Phenylsulfhydrat übergeführt zu werden scheint.

J. Stenhouse (2) setzt Seine früheren Mittheilungen (3) über die Producte der trockenen Destillation *benzolsulfos. Salze* fort. — Er führte diese Operation in gufseisernen Retorten aus und zwar wandte Er jedesmal etwa 200 Grm. Natronsalz an. Die so erhaltenen öligen Producte wurden, nach dem Abscheiden von der überschwimmenden wässerigen Schicht, aus einer kupfernen Retorte umdestillirt und die Retorte gegen Ende bis zur Rothgluth erhitzt. Es wurden so viele Unreinigkeiten beseitigt. Das hellgelb gefärbte Oel wurde dann in einer Glasretorte rectificirt. Es begann bei 80° zu sieden; der Siedepunkt stieg rasch auf 165° und zwischen dieser Temperatur und 180° ging etwa $^1/_4$ der Flüssigkeit über. Dann stieg der Siedepunkt rasch auf 290° und bei 290 bis 300° destillirte eine grofse Menge nahezu reinen *Phenylsulfids* über. Die

(1) Jahresber. f. 1867, 634. — (2) Lond. R. Soc. Proc. XVII, 62; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 247; Bull. soc. chim. [2] XII, 383. — (3) Jahresber. f. 1865, 532.

kleine Menge dunkeln Rückstandes wurde beim Erkalten durch Ausscheidung einer schon früher beobachteten krystallinischen Substanz halbfest. — Die zwischen 165 und 180° siedende Portion lieferte bei wiederholter Rectification eine constant bei 172°,5 siedende Flüssigkeit : *Phenylmercaptan* $C_6H_5 . SH$. Es ist mit Vogt's (1) Benzylmercaptan und Otto's (2) Phenylmercaptan identisch. — Mit essigs. Kupfer wurde die Kupferverbindung erhalten, die sich, feucht der Luft ausgesetzt, zu Kupferoxyd und Phenylbisulfid oxydirt, welches ausgezogen und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt werden kann.

Benzolsulfosäure.

Wird reines Phenylmercaptan mit etwa dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure gemischt, so färbt sich diese schmutzig-purpurroth, erwärmt sich nach einiger Zeit und giebt schweflige Säure aus. Nach dem Erkalten erstarrt die obere Schicht zu einer Krystallmasse von *Phenylbisulfid* $(C_6H_5)_2 . S_2$, die nach der Trennung von der Säure mit Wasser gewaschen und nach mehrmaligem Krystallisiren aus Weingeist als weifse krystallinische, bei 61° schmelzende Substanz erhalten wird.

Dafs bei der Zersetzung des sulfobenzolsauren Natrons in kupfernen Retorten nur Spuren von Phenylmercaptan erhalten werden, beruht auf der Einwirkung des Kupfers. So wurde bei Destillation eines Gemenges von sulfobenzols. Natron mit Kupferspähnen in einer eisernen Retorte nur wenig Mercaptan erhalten, während die Oberfläche des Kupfers zu Schwefelkupfer umgewandelt wurde. Granulirtes Zink ergab ein ähnliches Resultat.

Der dunkelgefärbte Rückstand in der Retorte, der bei 300° noch nicht überging, wurde aus einer kupfernen Retorte destillirt. Das orangefarbene Destillat schied nach mehrtägigem Stehen eine Menge grofser durchsichtiger Tafeln aus, die zwischen Fliefspapier abgeprefst, zur Ent-

(1) Jahresber. f. 1861, 629. — (2) Jahresber. f. 1867, 680.

Benzolsulfosäure.

fernung des Phenylbisulfids und anderer Verunreinigungen mit heifsem Weingeist ausgezogen und nun aus Benzol oder Schwefelkohlenstoff, zuletzt aus Weingeist umkrystallisirt wurden. Diese Verbindung, *Phenylensulfid* G_6H_4S, krystallisirt in langen, glänzenden Prismen, durchsichtig und farblos. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in etwa 400 Th. kalten Alkohols, löslicher in heifsem, noch weit löslicher in Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sie schmilzt bei 159° und erstarrt bei 153°. Sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer prächtig purpurfarbigen Flüssigkeit, die bei beträchtlicher Verdünnung mit der concentrirten Säure roth, mit einem Stich ins Purpurfarbige aussieht. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe und es scheidet sich ein krystallinischer Niederschlag aus, wohl unverändertes Phenylensulfid. Durch concentrirte Salpetersäure erhält man unter Entwickelung rother Dämpfe ein krystallinisches Product, vermuthlich ein Nitrosubstitutionsproduct. — Wird Phenylensulfid der Einwirkung von Bromdampf ausgesetzt, so verbindet es sich unter Schwarzfärbung zu Phenylensulfobromid. Am besten setzt man jedoch vollkommen wasserfreies Brom in schwachem Ueberschufs zu einer kalten gesättigten Lösung von Phenylensulfid in wasserfreiem Schwefelkohlenstoff, wobei sich die Verbindung in kleinen schwarzen Prismen $G_6H_4SBr_2$ abscheidet. Diese werden rasch gesammelt, abgeprefst und mittelst der Luftpumpe von Schwefelkohlenstoff befreit. Diefs *Phenylensulfobromid* ist der von Crafts (1) entdeckten Aethylenverbindung analog. Es krystallisirt in schwarzen Prismen, die ihren Bromgehalt an trockener Luft langsam abgeben und durch Feuchtigkeit rasch unter Bildung von Bromwasserstoff zersetzt werden. Sie sind ziemlich löslich in Schwefelkohlenstoff und Vierfach-Chlorkohlenstoff.

(1) Jahresber. f. 1862, 432, Anmerkung.

Benzolsulfosäure.

Als reines Phenylsulfid mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure behandelt wurde, färbte sich das Oel roth, dann bei stärkerer Erwärmung purpurfarbig und löste sich unter Entwickelung von Spuren schwefliger Säure dann auf. Das Product war in der Kälte halbflüssig, absorbirte allmälig Feuchtigkeit aus der Luft, wobei es zu einem krystallinischen Teige wurde. Dieser wurde in viel siedendem Wasser gelöst, mit reinem kohlens. Baryt neutralisirt und die Lösung des *phenylunterschwefligs.* Baryts bis zur Bildung eines Krystallhäutchens eingedampft. Die sich bildenden Krusten aus mikroscopischen Krystallen wurden aus siedendem Wasser umkrystallisirt und zeigten (bei 100° getrocknet) die Zusammensetzung $C_6H_5BaS_2O_3$, H_2O. Das phenylunterschwefligs. Kupfer bildet krystallinische Krusten; aber weder das Kalk-, noch das Natronsalz krystallisirt so gut als das Barytsalz.

Phenolsulfosäure.

H. Kolbe und F. Gauhe (1) haben die *Phenolsulfosäure* direct nitrirt und chlorirt und zwar wendeten sie hierbei das durch mehrstündiges Erhitzen einer Mischung gleicher Theile concentrirter Schwefelsäure und krystallisirten Phenols auf 100° und Sättigen mit Kali erhaltene rohe phenolsulfos. (oxyphenolschwefels.) Kali an. Hat man die Phenolsulfosäure durch Zusammenbringen von Phenol und Schwefelsäure in der Kälte bereitet, so erhält man bei darauf folgendem Nitriren wesentlich braune unkrystallisirbare Körper.

Zerreibt man obiges fein gepulverte Kalisalz mit seinem gleichen Gewicht Salpeter, übergiefst es mit Schwefelsäure (1 Th. auf 1 Th. Salpeter und 5 Th. Wasser) und erwärmt auf freiem Feuer bis zur beginnenden Gasentwickelung, so entweichen nur wenig rothe Dämpfe und man erhält eine gelbe breïge Masse. Diese wird zur Entfernung von Nitrophenol mit Weingeist, dann mit Aether

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 71; J. pr. Chem. CVI, 223; Zeitschr. Chem. 1869, 231; Chem. Centr. 1869, 401; Bull. soc. chim. [2] XI, 73.

Phenolsulfosäure.

behandelt und durch Umkrystallisiren aus Wasser erhält man *mononitrophenolsulfos. Kali* $C_6H_4(NO_2)O . SO_3K$ in gelben sternförmig gruppirten Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in heifsem Wasser leicht löslich sind. Die *freie Säure* wurde aus dem Kalisalz durch Zersetzen mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit absolutem Weingeist erhalten. Sie bildet farblose, kurze, wetzsteinförmige Krystalle, die an der Luft zerfliefsen. Bei der Behandlung mit Schwefelammonium liefert sie weifse Krystalle, welche beim Abdampfen an der Luft sich braunroth färben (wahrscheinlich eine Amidosäure). Die Säure giebt zwei Reihen von Salzen mit 1 oder 2 Aeq. Metall. Uebersättigt man die Säure mit Ammoniak, so krystallisirt beim Eindampfen der Lösung das *Diammoniumsalz* $C_6H_3(NO_2) . (NH_4)O(SO_3NH_4)$ in bräunlich - gelben, in Wasser leicht löslichen Prismen. Das *Dibaryumsalz* $C_6H_3(NO_2)BaO(SO_3Ba) + 2 H_2O$ (bei 100⁰ getrocknet) hinterbleibt beim Abdampfen in orangerothen kleinen undeutlichen Krystallen, die bei 170 bis 180⁰ wasserfrei werden. Das *Bleisalz* $C_6H_4(NO_2)O . SO_3Pb$ wird durch Kochen von überschüssiger Säure mit kohlens. Blei in kurzen dicken gelben Nadeln erhalten. Das *Kupfersalz* $C_6H_4(NO_2)O . SO_3Cu$, in analoger Weise dargestellt, hinterbleibt beim Eindampfen als gelbgrüne undeutlich krystallinische Masse. Die Säure scheint, soweit man nach den vorliegenden Angaben beurtheilen kann, mit der von Kekulé (1) aus Mononitrophenol durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure dargestellten Mononitrophenolsulfosäure nur *isomer* zu sein.

Mischt man 10 Th. des rohen *phenolsulfos. Kali's* mit 3 Th. chlors. Kali und setzt 22 Th. roher käuflicher Salzsäure hinzu, so verwandelt sich die Flüssigkeit bald in

(1) Kekulé, Lehrb. der organ. Chemie III, 235.

eine breiartige Krystallmasse. Bei zu lebhafter Reaction mufs man hierbei abkühlen. Die durch Filtration erhaltene Krystallmasse wird zuerst mit absolutem Weingeist oder Aether gewaschen, hierauf aus kochendem Wasser umkrystallisirt und hierdurch *dichlorphenolsulfosaures Kali* $\Theta_6H_3Cl_2\Theta . S\Theta_3K$ in weifsen glänzenden Schuppen erhalten. Die daraus wie oben dargestellte *freie Säure* krystallisirt in farblosen rhombischen zerfliefslichen Tafeln. Durch Sättigen mit Baryt, Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure, erhält man beim Eindampfen das Dibaryumsalz $\Theta_6H_2Cl_2\Theta Ba . S\Theta_3Ba + 2 H_2\Theta$ (bei 100° getrocknet) in weifsen Krystallkrusten.

Phenolsulfosäure.

Nach A. Engelhardt und P. Latschinoff (1) entstehen bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf *Benzoësäurephenyläther*, je nach der Quantität der angewandten Schwefelsäure und der Temperatur, verschiedene Körper. Kühlt man den das Phenylbenzoat enthaltenden Kolben mit Schnee ab, so bildet sich zunächst *Benzoylparaphenolsulfosäure* :

$$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\ \Theta_6H_5\end{matrix}\right\}\Theta + S\Theta_3 = \Theta_6H_4\left\{\begin{matrix}S\Theta_3H\\ \Theta . \Theta_7H_5\Theta\end{matrix}\right.$$

Da hierbei eine zähe Masse entsteht, welche den Aether umgiebt und die Wirkung der Schwefelsäure verhindert, so unterbreche man die Operation, ehe noch die theoretische Menge Schwefelsäure zugefügt ist. Im anderen Fall erhält man nur wenig von dieser Säure, dagegen entsteht, obgleich auch bei einem Ueberschufs von Schwefelsäure viel Phenylbenzoat unverbunden bleibt, eine andere Säure, die nach der Analyse des Barytsalzes wohl $\Theta_6H_2\left\{\begin{matrix}(S\Theta_3H)_3\\ \Theta . C_7H_5\Theta\end{matrix}\right.$, möglicherweise jedoch auch Benzoylsulfo-Phenoldisulfosäure $\Theta_6H_3\left\{\begin{matrix}(S\Theta_3H)_2\\ \Theta . \Theta_7H_4(S\Theta_3H)\Theta\end{matrix}\right.$ ist. — Kühlt man nicht ab und

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 75; Bull. soc. chim. [2] X, 272.

Phenolsulfosäure.

wendet einen Ueberschufs von Schwefelsäure an, so erhitzt sich das Gemenge stark und beim Behandeln des Productes mit Wasser erhält man Benzoësulfosäure und Phenoldisulfosäure :

$$(C_7H_5O)O.C_6H_5 + 3SO_3 = \underset{\text{Phenoldisulfosäure}}{C_6H_4(SO_3H)_2O} + \underset{\text{Benzoësulfosäure-Anhydrid}}{C_7H_4(SO_3)O}.$$

Stets bilden sich neben der Benzoylparaphenolsulfosäure noch andere Säuren; die Abscheidung der erstern ist jedoch leicht, da ihr Barytsalz in kaltem Wasser fast unlöslich, die der übrigen Säuren leicht löslich sind. Zur Darstellung derselben leitet man in einen mit Schnee gekühlten Kolben auf das Phenylbenzoat die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure, bis eine gelbliche zähe Masse entsteht, vermeidet aber jeden Ueberschufs an Schwefelsäure. Dann zieht man die gebildeten Säuren mit Wasser aus und sättigt mit kohlens. Baryt. Der überschüssige kohlens. Baryt wird einige Male mit Wasser ausgekocht, wobei sich beim Erkalten das Barytsalz der Benzoylparaphenolsulfosäure als weifses, in kaltem Wasser fast unlösliches Pulver abscheidet.

Man erhält so nur wenig der Säure, auch zersetzt sich die wässerige Lösung beim Kochen. Besser stellt man sie aus Paraphenolsulfosäure und Benzoylchlorid dar, indem man zunächst gleiche Molecule C_6H_6O und H_2SO_4 bis zur völligen Bindung des Phenols mischt und sobald die Flüssigkeit durch Wasser nicht mehr getrübt wird, 2 Mol. Benzoylchlorid zugiefst. Das Gemisch erwärmt sich von selbst, es entweicht Salzsäure und das Ganze erstarrt zuletzt zu einer festen Masse. Man beschleunigt die Reaction durch gelindes Erwärmen in Wasser und zieht dann mit kaltem Wasser aus. Ungelöst bleiben Phenylbenzoat, Benzoësäure und ein indifferentes Oel. Letzteres entsteht in Folge der Gegenwart von Metaphenolsulfosäure im rohen Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol, auf welche Benzoylchlorid ganz anders einwirkt, als auf

Paraphenolsulfosäure. Durch Behandlung der wässerigen Lösung mit kohlens. Baryt erhält man den benzoylparaphenolsulfos. Baryt, und in der Mutterlauge bleibt ein leicht lösliches, noch nicht näher untersuchtes Barytsalz.

Phenolsulfosäure.

Man erhält die Benzoylparaphenolsulfosäure am leichtesten bei Anwendung reiner Paraphenolsulfosäure. Das Kalisalz der Paraphenolsulfosäure wird mit etwas überschüssigem Benzoylchlorid übergossen und im Luftbad einige Stunden lang auf 140 bis 150° erhitzt. Es entweicht Salzsäure und das überschüssige Benzoylchlorid. Den trockenen Rückstand wäscht man mit Aether zur Befreiung von Benzoylchlorid und Benzoësäure und krystallisirt aus siedendem Wasser um. Beim Erkalten scheiden sich Krystallnadeln von schwerlöslichem benzoylparaphenolsulfos. Kali aus. Die übrigen Salze dieser Säure sind wenig löslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser. Man erhält sie daher aus dem Kalisalz durch doppelte Umsetzung als Niederschläge. Das *Kalisalz* $\text{Є}_6H_4(S\Theta_3K)\Theta\,.\,\text{Є}_7H_5\Theta$ löst sicht leicht in siedendem, wenig in kaltem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in langen Krystallnadeln aus. Es löst sich in siedendem Weingeist und krystallisirt daraus in flachen glänzenden Nadeln. Beim Erwärmen mit Salzsäure zerfällt es unter Abscheidung von Benzoësäure; ähnlich beim Digeriren mit Kalilösung. Das *Barytsalz* $\text{Є}_6H_4(S\Theta_3Ba)\Theta\,.\,\text{Є}_7H_5\Theta$ ist wenig löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem. Es scheidet sich aus der heifsen Lösung beim Erkalten in Büscheln feiner Nadeln aus. Ihm ähnlich ist das *Kalksalz* $\text{Є}_6H_4(S\Theta_3Ca)\Theta\,.\,\text{Є}_7H_5\Theta$. Das *Bleisalz* $\text{Є}_6H_4(S\Theta_3Pb)\Theta\,.\,\text{Є}_7H_5\Theta + H_2\Theta$ ist wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser. Es krystallisirt in warzenförmigen Nadelbüscheln. Das *Magnesiasalz* ist wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser; krystallisirt in glänzenden Blättchen. Das *Kupfersalz* $\text{Є}_6H_4(S\Theta_3Cu)\Theta\,.\,\text{Є}_7H_5\Theta + 3\,H_2\Theta$ bildet blaue Blättchen, die beim Erwärmen unter Wasserverlust farblos werden. Das *Silbersalz* $\text{Є}_6H_4(S\Theta_3Ag)\Theta\,.\,\text{Є}_7H_5\Theta$ krystallisirt in Blätt-

Phenolsulfosäure.

chen und ist in siedendem Wasser leichter löslich als in kaltem.

Erwärmt man metaphenolsulfos. Kali mit Benzoylchlorid im Luftbad auf 140 bis 150°, so schmilzt das Gemenge; selbst nach 7 stündigem Erhitzen ist die Masse noch flüssig und wird beim Erkalten teigig. Durch Aether wurde die gebildete indifferente Verbindung entfernt und es blieb ein Rückstand von Chlorkalium und etwas benzoylparaphenolsulfos. Kali (von einer Verunreinigung des Metasalzes durch Parasalz herrührend). Um die indifferente Verbindung zu erhalten, wurde das teigige Product mit Wasser behandelt, zur Zerstörung des Benzoylchlorids, die Benzoësäure hierauf mit Kalilauge entfernt und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung, über Chlorcalcium entwässert, hinterläfst beim Verdunsten ein röthliches Oel, unlöslich in Wasser und Kalilauge, schwefelhaltig, das nicht analysirt wurde. Mit alkoholischer Kalilauge gekocht zerfällt es in benzoës. Kali und das Kalisalz einer Sulfosäure. Die Reaction verläuft wahrscheinlich folgendermafsen :

$$C_6H_5O(SO_3K) + C_7H_5O.Cl = C_6H_5O(SO_3.C_7H_5O) + KCl.$$

Engelhardt und Latschinoff nehmen an, die Para- und Metaphenolsulfosäure verhielten sich zu einander, wie die Isäthionsäure und die Aetherschwefelsäure :

$C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\OH\end{cases}$	$C_6H_5.O.SO_3H$
Paraphenolsulfosäure	Metaphenolsulfosäure.

Eine Benzoylmetaphenolschwefelsäure könnte hiernach nicht existiren; ob indessen bei obiger Reaction nicht ein Uebergang der Meta- in die Parasäure möglich ist, bleibt noch ungewifs.

Analog der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Paraphenolsulfosäure bildet sich nach Engelhardt und Latschinoff (1) beim Erhitzen von *isäthions. Kali* mit Ben-

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 234; Bull. soc. chim. [2] X, 275.

Benzoylisäthionsäure.

zoylchlorid auf 150° in Aether unlösliches benzoylisäthions. Kali :

$$C_2H_4\begin{cases}SO_3K\\ OH\end{cases} + C_7H_5OCl = C_2H_4\begin{cases}SO_3K\\ O.C_7H_5O\end{cases} + HCl.$$

Durch Umkrystallisiren des in Aether unlöslichen Products aus Wasser und Weingeist wird das *Kalisalz* rein erhalten. Aus der heifsen wässerigen Lösung scheidet es sich in durchsichtigen Tafeln ab, aus heifsem Weingeist in dünnen Blättchen. Mit Salzsäure zersetzt es sich unter Abscheidung von Benzoësäure. Das *Barytsalz* $C_2H_4\begin{cases}SO_3Ba\\ O.C_7H_5O\end{cases}$ $+ \frac{1}{2} H_2O$ wird aus dem Kalisalz mit Chlorbaryum als Krystallmasse erhalten, kann jedoch, wenn auch schwieriger als das Kalisalz, ebenfalls durch directe Einwirkung von Benzoylchlorid auf isäthions. Baryt erhalten werden. Es löst sich leicht in kochendem Wasser, schwierig in kaltem. Aus der heifsen wässerigen Lösung krystallisirt es in grofsen Tafeln. Es löst sich in kochendem Weingeist und krystallisirt beim Erkalten. Beim Glühen bläht es sich nicht auf und verbrennt sehr leicht zu schwefels. Baryt. Mit Blei- und Silbersalzen giebt das Kalisalz dieser Säure keine Niederschläge. — Auf äthylschwefels. Kali wirkt Benzoylchlorid erst bei 135° ein und liefert hierbei Aethylchlorid, Benzoëäther und saures schwefels. Kali :

$$2(C_2H_5O.SO_3K) + C_7H_5OCl = C_2H_5Cl + C_2H_5O.C_7H_5O + K_2S_2O_7.$$

Anschliefsend hieran untersuchten Engelhardt und Latschinoff (1) die Einwirkung des Benzoylchlorids auf die *Phenoldisulfosäure* $C_6H_3.(SO_3H)_2.OH$ und die *Isäthionsulfosäure* $C_2H_3.(SO_3H)_2.OH$ (Meves' (2) Oxäthylendisulfonsäure). — Die Phenoldisulfosäure wurde nach Kekulé und Leverkus (3) dargestellt; das erhaltene

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 270; Bull. soc. chim. [2] X, 277. — (2) Jahresber. f. 1867, 558. — (3) Lehrbuch III, 236; Zeitschr. Chem. 1866, 693; im Ausz. Jahresbor. f. 1866, 446, Anmerkung.

Phenoldisulfosäure.

Product mit Wasser verdünnt und mit kohlens. Baryt gesättigt, mit der Vorsicht, dafs die Flüssigkeit etwas sauer bleibt, was die Krystallisation und Reinausscheidung des Salzes wesentlich erleichtert. Es wurden so aus 100 Grm. Phenol 250 Grm. des reinen, nur etwas gelblich gefärbten Barytsalzes erhalten, aufserdem aus der Mutterlauge noch eine Menge weniger reinen Salzes. Das *Barytsalz* $G_6H_3.(SΘ_3Ba)_2.ΘH + 4H_2Θ$ verliert die gröfste Menge seines Krystallwassers (bis 14,5 pC.) schon bei 160°; die letzten Mengen desselben gehen aber erst bei 225° fort. Die Verfasser halten deshalb Kekulé's *Phenoldisulfosäure* für identisch mit Weinhold's (1) *Oxyphenylendisulfosäure* und Städeler's (2) *Phenetyldisulfonsäure.* Beim Zusammenbringen einer concentrirten Lösung des Barytsalzes mit einer heifs gesättigten Lösung von Barythydrat erhielten Sie Städeler's Tribaryumsalz, das sich bald in Kugeln, aus kleinen Schuppen bestehend ausschied. Das Barytsalz der bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzoësäurephenyläther erhaltenen Phenoldisulfosäure (S. 604) stimmt mit dem Kekulé'schen Salz völlig überein.

Das aus dem Barytsalz dargestellte, sehr gut krystallisirende Kalisalz wurde getrocknet und mit überschüssigem Benzoylchlorid auf 140 bis 170° stundenlang erhitzt; es war aber keine Reaction wahrzunehmen. Das Kalisalz wurde hierauf in Wasser gelöst mit 1 Mol. Kalihydrat gemengt, um möglicherweise ein Trikaliumsalz zu erhalten, die Lösung zur Trockne verdampft und die trockene Masse nach mehrstündigem Erwärmen auf 150°, um Wasser auszutreiben, mit einem Ueberschufs an Benzoylchlorid erwärmt. Es trat Reaction ein, aber es bildete sich nur Benzoësäureanhydrid.

Die *Isäthionsulfosäure* wurde nach Meves dargestellt und ein in büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirtes

(1) Jahresber. f. 1867, 642. — (2) Jahresber. f. 1867, 640.

Kalisalz $C_2H_3 . (SO_3K)_2 . OH + \frac{1}{2} H_2O$ erhalten. Beim Erwärmen des getrockneten Kalisalzes mit Benzoylchlorid trat keine Reaction ein.

Phenolsulfosäure.

Benzylsulfosäure.

O. Böhler (1) untersuchte die Sulfosäuren des Benzyls und einiger seiner Substitutionsproducte. Durch Kochen von *Benzylchlorid* mit neutralem schwefligs. Natron in ziemlich concentrirter Lösung löste sich ersteres allmälig auf und beim Erkalten der eingeengten Lösung krystallisirte *benzylsulfos. Kali* $C_7H_7 . SO_3K + H_2O$ in farblosen geradrhombischen Säulen aus. Die Krystalle verlieren bei 100 bis 150° vollständig das Wasser. Durch doppelten Austausch wurde hieraus das *Barytsalz* $C_7H_7.SO_3Ba + H_2O$ in farblosen blätterigen, in Wasser ziemlich schwer löslichen Krystallen erhalten. Digerirt man dieses Salz mit verdünnter Schwefelsäure und sättigt hierauf mit Bleioxydhydrat, so erhält man *basisches Bleisalz* $C_7H_7 . SO_3Pb + PbHO$ in glänzenden Krystallen. Durch Einleiten von Kohlensäure in dessen wässerige Lösung stellt man das *neutrale Bleisalz* in wasserfreien glänzenden Krystallblättern dar. Auch das *Ammoniaksalz* und das *Kalksalz* $C_7H_7.SO_3Ca + H_2O$ und das *Silbersalz* $C_7H_7 . SO_3Ag$ krystallisiren. Die *Benzylsulfosäure* wurde in farblosen, äufserst hygroscopischen Krystallen erhalten. Durch Auflösen des Barytsalzes in rauchender Salpetersäure wurde *nitrobenzylsulfos. Baryt* $C_7H_6(NO_2) . SO_3Ba + H_2O$ in farblosen glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Durch Behandlung mit Schwefelsäure und Bleioxydhydrat wurde daraus ein in farblosen Nadeln krystallisirtes *basisches Bleisalz* $C_7H_6(NO_2) . SO_3Pb + PbHO$ dargestellt. Das *neutrale Bleisalz* $C_7H_6(NO_2)SO_3Pb + 1\frac{1}{2} H_2O$ bildet leichter lösliche schöne Krystallnadeln.

Das *Chlorbenzylchlorid* $C_6H_4Cl . CH_2Cl$ tauscht beim Kochen mit schwefligs. Kali nur das in der Seitenkette

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 440; ausführl. in seiner Inaugural-Dissertation, Tübingen 1869.

Benzylsulfosäure.

enthaltene Chlor aus. Das hierbei entstehende *monochlorbenzylsulfos. Kali* $C_7H_6Cl . SO_3K$ scheidet sich beim Erkalten in farblosen Krystallnadeln aus, die durch Behandlung mit Chlorbaryum in das *Barytsalz* $C_7H_6Cl . SO_3Ba + {}^1/_2 H_2O$ sich umsetzen. Es bildet glänzende farblose Krystalle. Das wie oben dargestellte *basische Bleisalz* $C_7H_6ClSO_3Pb + PbOH$ bildet kleine silberglänzende Krystallschuppen.

Das *Chlorobenzol* $C_6H_5 . CHCl_2$ gab beim Kochen mit schwefligs. Kali nur wenig von einer nicht näher untersuchten Sulfosäure; die Hauptmenge verwandelte sich in Bittermandelöl, das mit dem entstandenen zweifach-schwefligs. Kali die bekannten leicht zersetzbaren Krystalle gab.

Xylolschweflige Säure.

F. Lindow und R. Otto (1) haben durch Einwirkung von Natriumamalgam auf in reinem Aether gelöstes Sulfoxylolchlorid (aus Xylol von 139 bis 141° Siedepunkt) das *xylolschwefligs.* Natron erhalten:

$$C_8H_9SO_2Cl + 2 Na = C_8H_9SO_2Na + NaCl.$$

Die xylolschweflige Säure wurde aus dem Natronsalz mit Salzsäure als Oel abgeschieden, mit Wasser gewaschen, in Barytwasser gelöst, zuletzt aus dem entfärbten und gereinigten Barytsalz mit Salzsäure abgeschieden und im Vacuum unter Sauerstoffabschlufs getrocknet. Die *freie Säure*, $C_8H_{10}SO_2$, ist ein gelbliches Oel, in Wasser fast unlöslich, in Aether, Benzol und Alkohol leicht löslich. Sie läfst sich nicht unzersetzt destilliren und geht an der Luft in Xylolsulfosäure $C_8H_{10}SO_3$ über. Sie reducirt Chromsäure und verhält sich gegen Lackmuspapier wie schweflige Säure. Die Salze werden durch Sauerstoff nicht verändert. Das *Barytsalz* $(C_8H_9SO_2)_2 . Ba + 2 H_2O$ bildet weifse Blättchen, in heifsem Wasser leicht, in heifsem Weingeist schwieriger löslich. Das *Kalksalz* $(C_8H_9SO_2)_2 . Ca + 3 H_2O$ gleicht

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 233; Chem. Centr. 1868, 765; Zeitschr. Chem. 1868, 37; Bull. soc. chim. [2] X, 147.

Xylolschweflige Säure.

dem Barytsalz, doch ist es in Wasser etwas leichter löslich. Beide verlieren das Krystallwasser bei 140°. Das Natron- und Kalisalz sind in Wasser leicht löslich, ihre Lösungen geben mit salpeters. Silber und essigs. Blei schwere weifse, selbst in kochendem Wasser wenig lösliche Niederschläge. Der *Aethyläther* $\Theta_8H_9S\Theta_2 . \Theta_2H_5$, durch Kochen der Säure mit Weingeist und Salzsäure erhalten, ist eine bernsteingelbe, bei gewöhnlicher Temperatur kaum flüssige Masse, unlöslich in Wasser, aber löslich in Aether und Weingeist, nicht unzersetzt flüchtig. — Durch Chlor erhält man aus dieser Säure wieder *Sulfoxylolchlorid* $\Theta_8H_9S\Theta_2 . Cl$; mit Zink und verdünnter Schwefelsäure *Xylylsulfhydrat* $\Theta_8H_{10}S$, identisch mit dem von Yssel de Schepper (1) aus Sulfoxylolchlorid dargestellten Product, das an der Luft fest wird, wahrscheinlich unter Bildung des *Bisulfids* $\left.\begin{matrix}\Theta_8H_9\\ \Theta_8H_9\end{matrix}\right\}S_2$. Mit schmelzendem Kalihydrat zerfällt sie in schwefligs. Kali und Xylol. Mit Wasser in geschlossenen Röhren auf 150 bis 160° erhitzt, liefert sie *Xylolsulfosäure* und *Oxyxylylbisulfid* :

$$3\,\Theta_8H_{10}S\Theta_2 = H_2\Theta + \Theta_8H_{10}S\Theta_3 + \Theta_{16}H_{18}S_2\Theta_2.$$

Letzteres ist ein gelbes geruchloses Oel, unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol; mit Zink und Schwefelsäure giebt es sogleich *Xylylsulfhydrat* $\Theta_{16}H_{18}S_2\Theta_2 + 6\,H = 2\,H_2\Theta + 2\,\Theta_8H_{10}S$. Mit Brom bildet es ein Substitutionsproduct, das sich theilweise in wässerigem Ammoniak unter Bildung von Bromammonium und eines sich krystallinisch abscheidenden Amids löst. Blei- und Silbersalze fällen die alkoholische Lösung des Oxyxylylbisulfids nicht. Mit salpetriger Säure bildet sich in Wasser lösliche Nitrosulfoxylolsäure, der unlösliche Antheil enthält aufser einem ölförmigen Product, das in Aether löslich ist, eine in Aether unlösliche krystallinische

(1) Jahresber. f. 1865, 557.

Masse, die bei 154 bis 155° schmilzt. Auch rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein. In rauchender Schwefelsäure löst sich die xylolschweflige Säure mit gelber, grüner, schliefslich indigblauer Farbe auf; beim Verdünnen mit Wasser erhält man braune harzige Flocken.

Cumolsulfosäuren.

O. Jacobsen (1) stellte eine vergleichende Untersuchung der Sulfosäuren der isomeren Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} an. Das durch trockene Destillation von 1 Th. krystallisirter Cuminsäure mit 5 Th. Aetzkalk gewonnene *Cumol* (siedend bei 149 bis 151°) wurde in einem Gemenge aus gleichen Theilen englischer und rauchender Schwefelsäure gelöst, die verdünnte Flüssigkeit mit kohlens. Baryt gesättigt und aus dem Filtrat der cumolschwefels. Baryt gewonnen, welcher durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt, zur Darstellung der übrigen Salze und der freien Säure diente. Die *Cumolsulfosäure* krystallisirt unter der Luftpumpe über Schwefelsäure in kleinen perlmutterglänzenden Schuppen. Unter dem Mikroscop lassen sich kleine büschelförmig gruppirte Nadeln erkennen. Sie krystallisirt wasserfrei, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und zerfliefst schnell an feuchter Luft. Beim Erhitzen giebt sie, ohne vorher zu schmelzen, Cumol und Schwefelsäure. Ihre kalt gesättigte wässerige Lösung beginnt erst zwischen 115 und 120° sich zu zersetzen. Das *Kalisalz* krystallisirt undeutlich in kleinen zerfliefslichen Schuppen, ist äufserst leicht löslich in Wasser, in Alkohol, aber nicht in Aether löslich. Das *Ammoniaksalz* ist äufserst leicht löslich und zerfliefslich. Die fast ganz eingedampfte Lösung gesteht beim Erkalten an trockener Luft zu einer halbflüssigen Masse, die bei längerem Stehen über Schwefelsäure fest und krystallinisch wird. Das *Kalksalz* $Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 + 2 H_2O$ löst sich äufserst leicht in Wasser, weniger leicht in Alkohol und Aether. Es krystallisirt

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 85; Bull. soc. chim. [2] X, 463.

Camphosulfosäuren.

nur undeutlich in mikroscopischen Nadeln. Das *Strontiansalz* $Sr(C_9H_{11}SO_3)_2 + 2 H_2O$ bildet, über Schwefelsäure getrocknet, eine aus kleinen sternförmig gruppirten Nadeln bestehende Krystallmasse. Es löst sich in der Kälte schon in gleichen Theilen Wasser, etwas weniger leicht in Alkohol und Aether. Die kalt gesättigte wässerige Lösung erstarrt krystallinisch durch Ausscheidung von wasserfreiem Salz, wenn man sie auf etwa 100° erhitzt, und wird beim Erkalten wieder flüssig. Das *Barytsalz* $Ba(C_9H_{11}SO_3)_2$ krystallisirt, wie schon Gerhardt und Cahours (1) angeben, beim Erkalten der concentrirten Lösung in schönen perlmutterglänzenden Blättern; es ist wasserfrei. Es löst sich bei 16° in 30 Th. Wasser, bei 60° in 18 Th., bei der Siedehitze der gesättigten Lösung schon in weniger als 2 Th., so dafs die concentrirte heifse Lösung beim Erkalten fast vollständig erstarrt. Auch Alkohol löst das Salz; durch Aether wird die gesättigte alkoholische Lösung krystallinisch gefällt. Das *Magnesiasalz* $Mg(C_9H_{11}SO_3)_2 + 7 H_2O$ krystallisirt leicht in Formen des rhombischen Systems, von denen die einfachste die Combination $\infty \check{P} 2 . \bar{P} \infty$ zu sein scheint. Es löst sich in 3 bis 4 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur; in der Hitze nimmt die Löslichkeit rasch zu. Das Zinksalz bildet wasserhaltige sechsseitige Tafeln, bei gewöhnlicher Temperatur schon in weniger als gleichen Theilen Wasser löslich. Das *Kupfersalz* erhält man durch langsames Verdunsten über Schwefelsäure in blaugrünen, mikroscopischen, verfilzten Nadeln, die bei längerem Stehen im Exsiccator unter theilweisem Verlust ihres Krystallwassers gelbgrün werden. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Das *Bleisalz* $Pb(C_9H_{11}SO_3)_2 + H_2O$ krystallisirt leicht in Gruppen kleiner glasglänzender Tafeln. Es löst sich schon in gleichen Theilen Wasser von gewöhnlicher Temperatur und ist

(1) Ann. Chem. Pharm. XXXVIII, 90.

Cumolsulfosäuren.

auch in Alkohol sehr leicht löslich; Aether fällt es aus dieser Lösung. Das *Silbersalz* $AgC_9H_{11}SO_3$ krystallisirt im Dunkeln in kleinen baumförmig gruppirten Nadeln, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist. Die verdünnte Lösung verträgt Siedehitze. Das trockene Salz zersetzt sich erst bei etwa 140°, bräunt sich aber schnell am Licht. Von allen diesen Salzen ist das Barytsalz das bei gewöhnlicher Temperatur am Wenigsten leicht lösliche und deshalb am leichtesten rein zu gewinnen. Unlöslich ist nur ein basisches Bleisalz, das man durch Fällen anderer Salze mit Bleiessig erhält.

Aus der bei Behandlung von *Styron* (Siedepunkt 245 bis 252°) mit concentrirter Schwefelsäure erhaltenen harzartigen Masse läfst sich durch Wasser eine Säure ausziehen, die ein lösliches Barytsalz bildet. Am Reichlichsten wird diese Säure erhalten, wenn englische Schwefelsäure mit etwa $^1/_4$ rauchender Schwefelsäure langsam in abgekühltes flüssiges Styron getröpfelt wird. Die Salze dieser Säure unterscheiden sich nur sehr wenig von denen der Cumolsulfosäure. Das *Barytsalz* $Ba(C_9H_{11}SO_3)_2$ krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern, wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether in mikroscopischen, garbenförmig vereinigten Nadeln gefällt. Es hat bei 100° etwa dieselbe Löslichkeit, wie der cumolschwefels. Baryt, ist aber in der Kälte leichter löslich; es löst sich bei 10° in 17 Theilen Wasser. Die *freie Säure* krystallisirt leichter, als die Cumolsulfosäure; aus der alkoholischen Lösung wurde sie in kleinen prismatischen Krystallen erhalten. Das *Ammoniaksalz* ist weniger zerfliefslich und leichter krystallisirbar; das Bleisalz dagegen ist leichter löslich, als das entsprechende cumolschwefels. Salz. Es konnte nur aus Alkohol in kleinen, sehr hygroscopischen Nadeln erhalten werden. Bleiessig fällt aus den Salzlösungen ein unlösliches basisches Bleisalz. Das Kupfersalz ist dem der Cumolschwefelsäure sehr ähnlich und, wie alle andere Salze dieser Säure, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Cumolsulfosäuren.

Bei 166° siedendes *Isocumol* (Pseudocumol aus Steinkohlenöl vgl. S. 366) wurde in einem Gemenge gleicher Theile rauchender und englischer Schwefelsäure gelöst, die Lösung in Wasser gegossen und mit kohlens. Baryt in der Wärme gesättigt. Das ziemlich schwer lösliche Barytsalz kann durch Umkrystallisiren sehr leicht gereinigt und zur Darstellung der übrigen leichter löslichen Salze benutzt werden. Die *Isocumolsulfosäure* krystallisirt aus der über Schwefelsäure verdunsteten syrupdicken Lösung in kleinen regulären Würfeln. Sie zerfliefst an freier Luft und wird aus der gesättigten alkoholischen Lösung durch Aether krystallinisch gefällt. Sie schmilzt erst bei der Temperatur, bei der sie in Isocumol und Schwefelsäure zerfällt. Sie ist wasserfrei. Das *Kalisalz* $K . Ɵ_9H_{11}SƟ_3 + H_2Ɵ$ krystallisirt aus der heifs gesättigten Lösung in sechsseitigen Tafeln des rhombischen Systems (anscheinend $\infty \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . \breve{P} \infty$). Das eingetrocknete Salz zeigt auf der Oberfläche lebhaften Perlmutterglanz. Es. löst sich bei 20° in $1^1/_2$ Th. Wasser, bei 100° in weniger als $^3/_4$ Th. Das *Natronsalz* ist noch leichter löslich und krystallisirt nur schwierig in undeutlichen Blättchen. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt aus der heifs gesättigten Lösung ähnlich dem Kalisalz. Das *Kalksalz* $Ɵa(Ɵ_9H_{11}SƟ_3)_2 + H_2Ɵ$ wird während des Verdampfens der Lösung im Wasserbad in Krusten erhalten, die aus mikroscopischen spiefsigen Nadeln bestehen. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in circa 4 Theilen Wasser; seine Löslichkeit nimmt in der Hitze nicht zu. Bei sehr langsamer Verdunstung in gewöhnlicher Temperatur erhält man ein deutlich krystallinisches Salz $Ɵa(Ɵ_9H_{11}SƟ_3)_2 + 2 H_2Ɵ$. Das *Strontiansalz* bildet ähnliche, nur etwas deutlicher krystallinische Krusten, wie das Barytsalz. Es löst sich bei 16° in 5,3 Th. Wasser, in der Hitze nur wenig reichlicher. Das *Barytsalz* $Ba(Ɵ_9H_{11}SƟ_3)_2 + H_2Ɵ$, schon von Beilstein und Kögler (1) untersucht, scheidet sich beim Verdampfen der Lö-

(1) Jahresber. f. 1865, 559.

Cumolsulfosäuren.

sung auf der Oberfläche in harten krystallinischen Krusten ab, die unter dem Mikroscop eine wawellitartige Structur zeigen. Nur bei äufserst langsamer Verdunstung in gewöhnlicher Temperatur erhält man es in gröfseren dichten kugeligen Aggregaten sehr kleiner Nadeln, ähnlich dem xylolsulfos. Baryt von Fittig und Glinzer (1). Das Salz löst sich bei 18° in 27 Thl., bei 100° in 16 Thl. Wasser; in absolutem Alkohol und in Aether ist es unlöslich. Das *Magnesiasalz* $Mg(C_9H_{11}SO_3)_2 + 2 H_2O$ bildet undeutlich krystallinische Krusten; es löst sich bei 18° in 8 Thl. Wasser, in der Hitze kaum reichlicher. Das Krystallwasser entweicht erst über 100°. Das *Mangansalz* $Mn(C_9H_{11}SO_3)_2 + 4 H_2O$ ist schon bei gewöhnlicher Temperatur in gleichen Theilen Wasser löslich und krystallisirt beim langsamen Erkalten der heifs gesättigten Lösung in undeutlichen rhombischen Blättchen; etwas besser krystallisirt es aus Alkohol. Das *Zinksalz* $Zn(C_9H_{11}SO_3)_2 + 6 H_2O$ krystallisirt in kleinen rhombischen Tafeln, das *Kobaltsalz* $Co(C_9H_{11}SO_3)_2 + 5 H_2O$ in kleinen fleischrothen, zu rundlichen Gruppen vereinigten rhombischen Blättchen, die bei 100° 4 Mol. Wasser abgeben und rosenroth, bei stärkerem Erhitzen vorübergehend blau werden. Das *Kupfersalz* $Cu(C_9H_{11}SO_3)_2 + 4 H_2O$ ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt schlecht in hellblaugrünen, aus mikroscopischen Nadeln bestehenden Massen. Das *Bleisalz* krystallisirt undeutlich in warzenförmigen Gruppen. Es löst sich sehr leicht in Alkohol und bei gewöhnlicher Temperatur schon in $1^1/_2$ Th. Wasser. Durch Bleiessig entsteht auch in den Lösungen der isocumolschwefels. Salze ein unlöslicher Niederschlag. Das *Silbersalz* $Ag . C_9H_{11}SO_3$ ist einigermafsen schwer löslich. Es bildet wasserfreie krystallinische Krusten. Die kalt gesättigte Lösung verträgt Siedehitze. Am Licht bräunt sich das Salz schnell.

(1) Jahresber. f. 1865, 537.

Cumolsulfosäuren.

Die Darstellung des Mesitylens geschah nach Fittig's (1) Angabe. Eine reichlichere Ausbeute erhält man, wenn man die Mischung des Acetons (2 Vol.) mit dem Schwefelsäurehydrat (1 Vol.) in einer Retorte mit langem, aufwärts gerichtetem Kühlrohr vornimmt, so dafs das bei der freiwilligen Erhitzung sich verflüchtigende Aceton wieder zurückfliefst. Erst nach dem Erkalten mengt man so viel Sand hinein, dafs ein dicker Brei entsteht, und läfst dann die Destillation beginnen. Aus 1 Kilogrm. reinem Aceton wurden 110 Grm. zwischen 163 und 170° siedenden Mesitylens gewonnen. Diefs rohe Product wurde mit einem Gemenge aus gleichen Volumen englischer und rauchender Schwefelsäure gemischt und fand die Lösung unter nur geringer Bräunung und fast ohne Wärmeentwickelung statt. Schon nach wenigen Minuten begann die Lösung zu krystallisiren und wurde bald vollständig fest. Eine kleine Menge eines andern Kohlenwasserstoffs blieb bei dieser Behandlung ungelöst. Er löste sich in gelinde erwärmter rauchender Schwefelsäure und die so erhaltene Säure gab Salze, die sich von denen der Mesitylensulfosäure völlig unterschieden. Am Zweckmäfsigsten dürfte es sonach sein, nur gewöhnliches Schwefelsäurehydrat zur Lösung des unreinen Mesitylens anzuwenden. Die *Mesitylensulfosäure* wurde in Wasser gelöst und gab direct sehr reines Barytsalz, das umkrystallisirt und zur Darstellung der übrigen Verbindungen benutzt wurde. Die *freie Säure* $G_9H_{12}SO_3 + 2H_2O$ erhält man beim langsamen Verdunsten der syrupdicken Lösung über Schwefelsäure als grofsblätterig krystallisirte Masse. Die einzelnen Krystalle sind sechsseitige Tafeln. Die Säure ist nicht zerfliefslich, schmilzt nahe bei 100° und zerlegt sich bei weiterem Erhitzen in Mesitylen und Schwefelsäure. Das *Kalisalz* $KG_9H_{11}SO_3 + H_2O$ krystallisirt in meistens zu rundlichen Gruppen ver-

(1) Jahresber. f. 1866, 607.

Cumolsulfosäuren.

einigten seideglänzenden Blättchen. Es löst sich bei 12° in 7 Th. Wasser; Alkohol löst es in der Kälte etwas weniger reichlich. Die Löslichkeit nimmt bei beiden Lösungsmitteln mit der Temperatur sehr rasch zu. Aus der alkoholischen Lösung fällt durch Aether das Salz allmälig in kugelförmigen Aggregaten. Das *Ammoniaksalz* $(NH_4)C_9H_{11}SO_3 + H_2O$ ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Durch langsames Erkaltenlassen wird es in rhombischen Tafeln erhalten. Das Krystallwasser entweicht bei 110°; bei 250° schmilzt das Salz unter Zersetzung und es sublimirt eine in Wasser unlösliche, in Alkohol und besonders in Aether leicht lösliche Substanz, wahrscheinlich Mesitylensulfamid. Das *Kalksalz* $Ca(C_9H_{11}SO_3)_2 + 5\,H_2O$ bildet deutliche harte wasserklare Krystallkrusten, die an trockener Luft verwittern. Ebenso verliert das *Strontiansalz*, das in grofsen, sternförmig zusammengestellten Blättern erhalten werden kann, leicht sein Wasser. Das *Barytsalz* $Ba(C_9H_{11}SO_3)_2 + 9\,H_2O$ krystallisirt aus der nicht zu concentrirten heifsen Lösung in langen flachen, zweiseitig zugespitzten Prismen, bei sehr langsamer Krystallisation in mehr tafelförmigen, kürzeren aber breiteren Krystallen, aus Alkohol in äufserst zarten irisirenden Blättchen. Es löst sich bei 18° in 15 Th. Wasser, die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur rasch zu. An trockener Luft verwittert es sehr leicht. 8 Mol. Wasser verliert es schon bei niederer Temperatur, das letzte erst über 100°. Das *Kobaltsalz* $Co(C_9H_{11}SO_3)_2 + 6\,H_2O$ krystallisirt in zierlichen Gruppen glänzender fleischrother Blättchen. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das bei 100° getrocknete Salz ist rosenroth und scheint noch $4\,H_2O$ zu enthalten; das entwässerte Salz ist schön ultramarinblau. Das *Kupfersalz* $Cu(C_9H_{11}SO_3)_2 + 4\,H_2O$ krystallisirt in kugeligen Aggregaten seideglänzender, weifsgrüner Blättchen; bei 100° getrocknet ist es grasgrün und wasserfrei. Es löst sich bei 10° in 17 Th. Wasser, viel reichlicher in der Hitze. Die eingedampfte Lösung des *Bleisalzes* $Pb(C_9H_{11}SO_3)_2 +$

Cumolsulfosäuren.

$9 H_2O$ erstarrt beim Erkalten zu einer grofsblätterig-krystallinischen Masse von starkem Perlmutterglanz. Es löst sich bei 20° in 6,4 Th. Wasser, ist auch in Alkohol leicht löslich. Es verwittert sehr schnell; bei etwa 200° beginnt es sich zu zersetzen. Ein in Nadeln krystallisirendes Bleisalz, wie Hofmann (1) beschrieben, konnte nicht erhalten werden. — Die Säure aus dem oben erwähnten, dem Mesitylen beigemengten, schwerer löslichen Kohlenwasserstoff würde in reichlicherer Menge aus dem über 180° übergegangenen Theil des Mesitylens erhalten. Das bei 180 bis 230° erhaltene Destillat wurde wiederholt über Natrium destillirt, der bei 195 bis 210° siedende Theil, wohl Tetramethylbenzol, für sich aufgefangen und in rauchender Schwefelsäure gelöst. Das durch Sättigen mit kohlens. Baryt erhaltene *Barytsalz*, wahrscheinlich $Ba(C_{10}H_{13}SO_3)_2 + H_2O$, schied sich beim Verdampfen des Filtrats in schwer löslichen, harten, undeutlich krystallinischen Krusten an der Oberfläche ab. Es wurde nochmals gelöst und wieder durch Verdampfen abgeschieden. In deutlich krystallinischem Zustande wurde es aus der Lösung des Kalisalzes durch Chlorbaryum allmälig gefällt. Es zeigt grofse Aehnlichkeit mit dem isocumolsulfos. Baryt, ist aber weit weniger löslich. In der Hitze nimmt seine Löslichkeit nur sehr wenig zu. Das *Kalisalz* ist leicht löslich in Wasser, krystallisirt aus der heifsen alkoholischen Lösung beim Erkalten in kleinen verfilzten Nadeln. Der Verfasser versuchte vergebens den erwähnten Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlentheeröl zu erhalten.

Die Darstellung des Methyläthylbenzols geschah nach der Methode von Fittig (2), nur wurde statt des Bromäthyls Jodäthyl verwendet. In ein durch Eis gekühltes Gemisch aus 5 Th. Monobromtoluol (172 bis 180°), 4 Th. Jodäthyl und 5 Th. Aether wurden 2 Th. Natrium einge-

(1) Jahresber. f. 1849, 445. — (2) Jahresber. f. 1865, 527.

Cumolsulfosäuren.

tragen. Die Einwirkung begann erst, als in gelinder Wärme ein Theil des Aethers abdestillirt wurde. Der Aether wurde durch Destillation getrennt und aus dem Rest durch fractionirte Destillation fast reines *Methyläthylbenzol* (152 bis 160°) gewonnen. Das *Barytsalz* der Methyläthylbenzolsulfosäure (Aethyltoluolsulfosäure) ist weit leichter in Wasser löslich, als irgend eines der isomeren Salze. Es krystallisirt nur schwierig in kleinen sternförmigen Gruppen. Das *Kalisalz* ist ebenfalls sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt daraus in mikroscopischen, büschelförmig vereinigten Nadeln. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es deutlichere kleine prismatische Krystalle.

Das Phoron wurde theils durch Destillation reiner krystallisirter Camphersäure mit Aetzkalk nach Gerhardt und Liès-Bodard (1) dargestellt, theils nach Fittig (2) durch wochenlange Einwirkung von Aetzkalk auf Aceton. Bei der Darstellung des Phoron-Cumols durch wiederholte Destillation des Phorons über Phosphorsäureanhydrid [Gerhardt und Liès-Bodard; Fittig (3)] ist ein beträchtlicher Verlust durch Bildung höher siedender Nebenproducte nicht zu vermeiden. Günstigere Resultate erhielt der Verfasser als er das Phoron in eine Retorte auf schmelzendes Chlorzink tropfen liefs, mit dem Destillat die Operation wiederholte und fractionirte (152 bis 160°). Die durch Auflösen des *Phoron-Cumols* in Schwefelsäure, Sättigen mit kohlens. Baryt u. s. w. erhaltene Säure und ihre Salze sind übereinstimmend für Cumol aus Campher- und aus Aceton-Phoron. Eben so wenig macht es einen Unterschied, ob das Cumol mittelst Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink dargestellt ist. Dagegen sind die Sulfosäure des Phoron-Cumols und ihre Salze unverkennbar von den aus Cuminsäure-Cumol dargestellten Verbindungen verschieden.

(1) Jahresber. f. 1849, 313. — (2) Jahresber. f. 1859, 344. — (3) Jahresber. f. 1859, 344, Anmerk. 4.

Cumolsulfosäuren.

Die *Sulfosäure* des Phoron-Cumols krystallisirt beim langsamen Verdunsten ihrer Lösung über Schwefelsäure in mikroscopischen Würfeln, wie die Isocumolsulfosäure. Sie ist in Wasser und Alkohol äufserst leicht löslich. Das *Barytsalz* krystallisirt nur undeutlich. Beim Verdampfen oder Erkalten seiner Lösung scheidet es sich fast nur an der Oberfläche in krystallinischen, nicht glänzenden Krusten ab. Das Salz löst sich bei 12° in 15 bis 16 Th. Wasser, in der Hitze nimmt die Löslichkeit nur wenig zu. Alkohol löst es weniger reichlich und durch Aether wird selbst die verdünntere alkoholische Lösung gefällt. Das Salz ist wasserfrei. Das *Strontiansalz* ist sehr leicht löslich in Wasser und krystallisirt schwierig. Aus der kalt gesättigten Lösung scheidet sich beim Erhitzen kein Salz aus, die Verbindung ist im Gegentheil noch reichlicher löslich. Auch das *Kalksalz* ist sehr leicht löslich und scheidet sich beim Verdunsten in undeutlich krystallinischen Krusten auf der Oberfläche ab. Das *Bleisalz* ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Aether. Es krystallisirt nur schwierig in mikroscopischen, sternförmig oder büschelförmig gruppirten Nadeln, bei sehr langsamem Verdunsten in kleinen prismatischen Krystallen. Bleiessig fällt ein unlösliches basisches Bleisalz. Das *Ammoniaksalz* krystallisirt aus der sehr concentrirten wässerigen Lösung in kleinen wohlausgebildeten rhombischen Krystallen, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, aber nicht zerfliefslich. — Die Angabe Church's (1), dafs durch Destillation von nelkens. Baryt ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12} entstehe, wurde durch den Versuch nicht bestätigt. Jacobsen erhielt, neben sehr kleinen Mengen eines in Kalilauge unlöslichen Oels (2), wesentlich unveränderte Nelkensäure.

(1) Jahresber. f. 1855, 634. — (2) Vgl. Calvi, Jahresber. f. 1856, 474.

Naphtalinsulfosäuren.

V. Merz (1) hat die durch Behandlung von Naphtalin mit concentrirter Schwefelsäure entstehenden *zwei Monosulfosäuren* näher untersucht. Er erhitzte 4 Th. Naphtalin mit etwa 3 Th. concentrirter Schwefelsäure 8 bis 10 Stunden im Wasserbad, gofs hierauf die Flüssigkeit in die zehnfache Menge heifses Wasser, trennte die Lösung von abgeschiedenem Naphtalin und sättigte sie mit kohlens. Blei. Die Lösung der Bleisalze scheidet zuerst ein als *β-naphtalinsulfos. Blei* bezeichnetes Salz aus, späterhin krystallisirt beim Einengen *α-naphtalinsulfos. Blei.*

Das α-naphtalinsulfos. Blei ist durch Umkrystallisiren aus 10 bis 12 Th. kochendem Weingeist leicht zu reinigen; doch mufs man zur Entfärbung einen Theil des Blei's mit Schwefelwasserstoff ausfällen und das Filtrat wieder mit kohlens. Blei sättigen. Das *Bleisalz der α-Säure* $(G_{10}H_7SO_3)_2Pb + 3H_2O$ krystallisirt aus Wasser oder Weingeist in glänzenden weifsen oder farblosen Blättchen, die bei 80° 2 Mol. Wasser verlieren. Es löst sich in 27 Th. Wasser oder in 11 Th. Weingeist (von 85 pC.) bei 10°. Das *Bleisalz der β-Säure* krystallisirt mit wechselndem Wassergehalt in dicken harten und hellgelb gefärbten Schuppen oder in cohärenten Krusten. Es löst sich erst in 115 Th. Wasser oder 305 Th. Weingeist von 10°. Das *Barytsalz der α-Säure* $(G_{10}H_7SO_3)_2Ba + H_2O$ krystallisirt aus Wasser in farblosen Blättern oder Schuppen, die das Wasser schon bei 80 bis 90° verlieren. Es löst sich in 87 Th. Wasser oder 350 Th. Weingeist bei 10°. Das *Barytsalz der β-Säure* $(G_{10}H_7SO_3)_2Ba + H_2O$ bildet weifse feine Schüppchen oder farblose glänzende Blättchen, die schon unter 100° das Krystallwasser verlieren. Es löst sich in 290 Th. Wasser oder 1950 Th. Weingeist bei 10°. Auch heifser Weingeist löst nur sehr wenig davon. Das *Kalksalz der α-Säure* $(G_{10}H_7SO_3)Ca + 2H_2O$ krystallisirt

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 393; Bull. soc. chim. [2] X, 474.

Naphtalinsulfosäuren.

aus heifsem Wasser in kleinen farblosen Blättern. Es löst sich in 16,5 Th. Wasser oder in 19,5 Th. Weingeist bei 10°. Das *Kalksalz der β-Säure* krystallisirt leicht aus heifsem Wasser in wasserfreien farblosen Blättern. Es löst sich in 76 Th. Wasser und in 437 Th. Weingeist von 10°. Das *Kalisalz der α-Säure* $2 C_{10}H_7SO_3K + H_2O$ krystallisirt aus Wasser oder Weingeist in schönen glänzenden weifsen Blättern, die in 13 Th. Wasser oder in 108 Th. Weingeist bei 11° sich lösen. Das eben so zusammengesetzte *Kalisalz der β-Säure* krystallisirt aus Wasser in Blättern, aus Weingeist in feinen büschelförmig gruppirten Nadeln, die schon bei 80° das Wasser verlieren und in 15 Th. Wasser oder in 115 Th. Weingeist löslich sind.

Die Salze der β-Säure verglimmen bei dem Erhitzen wie Zunder, die der α-Säure verbrennen mit rufsender leuchtender Flamme. Die β-Säure ist beständiger als die α-Säure; auf 200° mit Salpetersäure erhitzt zerlegt sie sich nur zum kleinsten Theil, die α-Säure vollständig in Naphtalin und Schwefelsäure. Merz bemerkt, dafs nach der jetzigen Anschauung über die Constitution des Naphtalins überhaupt nur zwei Monosulfosäuren desselben existiren könnten.

Amide der Säuren.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von A. Strecker (1) vereinigen sich die *Aldehyde* mit den *Säureamiden*, unter Austreten von Wasser, zu krystallinischen Verbindungen, welche durch Alkalien nicht verändert, durch Säuren aber leicht, unter Freiwerden des Aldehyds, zersetzt werden. Einige dieser Verbindungen werden im nächsten Bericht näher beschrieben werden.

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 650; Bull. soc. chim. [2] XII, 367.

Caprylamid. E. Felletár (1) hat das *Caprylamid*, $C_8H_{17}NO$, durch längeres Zusammenstehen des (bei 214°siedenden) Caprylsäureäthyls mit wässerigem Ammoniak in perlmutterglänzenden dünnen Krystallblättern erhalten. Es schmilzt bei 110° und siedet über 200° unter Zersetzung. In Weingeist sowie in Aether ist es leicht löslich. Die ätherische Lösung scheidet beim Einleiten von trockener Salzsäure Krystalle ab, die bei fortgesetztem Einleiten der Säure sich wieder lösen, aber durch Verdunsten wieder erhalten werden. Es bildet ferner mit Antimonchlorid eine krystallinische Verbindung.

Formobenzoylamid. N. Zinin (2) berichtet über den zuerst von Robiquet und Boutron-Charlard (3) durch Einwirkung von Chlor auf Bittermandelöl, dann von Winkler (4) durch Einwirkung des Chlors auf Bittermandelöl und Kirschlorbeergeist erhaltenen, von Liebig (5) als benzoës. Benzoylwasserstoff, $C_{21}H_{18}O_4$, bezeichneten Körper, den Laurent (6) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Bittermandelöl darstellte und zuerst als benzoës. oder benzils. Benzoylwasserstoff ($C_{28}H_{24}O_5$) betrachtete, dem er jedoch in Gemeinschaft mit Gerhardt (7), als nach der Gleichung $3\,C_7H_6O + NCH + H_2O = C_{22}H_{18}O_4 + NH_3$ entstanden, später die Formel $C_{22}H_{18}O_4$ beilegen zu müssen glaubte. — Zinin studirte alle diese Reactionen und fand, dafs fraglicher Körper sich stets bildet, wenn blausäurehaltiges Bittermandelöl mit einer starken Säure in Berührung kommt. Am besten wird hierzu Salzsäure verwendet, welche Säure auch die Bildung des Körpers bei der Einwirkung des Chlors auf Bittermandelöl und Kirschlorbeergeist bewirkt. Rauchende und gewöhnliche

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 358. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 168; Chem. Centr. 1868, 1115; Zeitschr. Chem. 1868, 709; Bull. soc. chim. [2] XII, 56. — (3) Berzelius' Jahresber. XI, 256. — (4) und (5) Berzelius' Jahresber. XVII, 288; Ann. Chem. Pharm. XVIII, 324; (und Pelouze) XIX, 289. — (6) Berzelius' Jahresber. XVIII, 361. — (7) Laur. u. Gerh., C. R. 1850, 117.

Schwefelsäure geben stets zur Bildung des Körpers Anlafs, wenn die richtigen Mengen- und Temperaturverhältnisse eingehalten werden, aber sie liefern zugleich färbende, schwer zu entfernende fremde Körper. — Unter blausäurehaltiges Bittermandelöl bringt man etwa ein Viertel oder Fünftel seines Volums an rauchender, bei ungefähr + 8° gesättigter Salzsäure und läfst dann zugepfropft 1 bis 2 Stunden stehen, wobei die untere Schicht (Salzsäure) sich roth färbt. Man bewirkt dann langsam die Mischung der beiden Schichten und kühlt nöthigenfalls in kaltem Wasser. Die Flüssigkeit trennt sich bald in zwei Schichten : die untere wässerige hat ihr Volum vermindert und ist farblos geworden, während die Oelschicht sich grünlich-gelbbraun gefärbt hat. Nach 24 Stunden, während deren man 2 bis 3 Mal schüttelt, erstarrt die ganze Masse; man wäscht nun mit Wasser, dann mit kaltem Alkohol und erhält als Rückstand ein weifses krystallinisches Pulver, dessen Gewicht bis zu $^{1}/_{8}$ der angewandten Menge Bittermandelöl betragen kann. Der von Alkohol befreite Rest des Bittermandelöls liefert mit Salzsäure keine Krystalle mehr, da er keine Blausäure mehr enthält; setzt man jedoch wieder Blausäure zu, so kann man wieder aufs Neue Krystalle erhalten. Auf diese Weise konnten ungefähr $^{4}/_{5}$ des Bittermandelöls in die krystallinische Verbindung übergeführt werden. Diese ist fast unlöslich in Wasser, selbst in der Kochhitze, sehr schwer löslich in Aether, etwas löslicher in Benzol. 100 Theile verlangen 1360 Theile siedenden, 93 procentigen Alkohol zur Lösung; doch kann man dann unter fortwährendem Sieden 520 Theile Alkohol verjagen, ehe sich Krystalle abscheiden, so dafs 100 Theile in 840 Theilen löslich sind. Beim Erkalten scheiden sich 94 Theile aus, 6 bleiben in Lösung bei 20°. 300 Theile siedenden Eisessigs lösen 100 Theile dieses Körpers, von denen 92 Theile beim Erkalten auskrystallisiren, 8 aber bei 20° in Lösung bleiben. Durch 2- bis 3maliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, stellt der Körper immer ein Krystallpulver dar;

Formobenzoylamid.

Formobenzoylamid.

durch langsames Erkaltenlassen einer ungesättigten alkoholischen oder essigs. Lösung erhält man vierseitige Prismen von nicht ganz ein Millimeter Länge. Bei 120° verlieren sie nicht an Gewicht und werden nicht angegriffen; bei 195° schmelzen sie zu einer durchsichtigen farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt, wobei die Temperatur auf 190° bleibt, so lange noch eine Spur Flüssigkeit vorhanden ist. Der geschmolzene Körper ist verändert und gelb, er zersetzt sich bei der Destillation : man erhält dabei eine ölige, in Wasser unlösliche Masse und einen kohligen Rückstand, ein kleiner Theil des Körpers wird unzersetzt mit übergerissen. Kochende Salzsäure greift den Körper leicht an; mit Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre auf 120° erhitzt, zersetzt er sich gänzlich. Man erhält beim Erkalten zwei Schichten : eine hellbraune Oelschicht, die zum gröfsten Theil aus Benzoylwasserstoff besteht und aufserdem noch ein Oel (wahrscheinlich durch Salzsäure in der Hitze modificirte Mandelsäure) enthält, und eine wässerige Schicht, die mit Salmiakkrystallen erfüllt ist. — Wässerige Kali- und Natronlauge lösen bei gewöhnlicher Temperatur eine bestimmte Menge des Körpers, der durch Säuren unverändert wieder gefällt wird; erwärmt man jedoch, wenn auch nicht bis zum Sieden, so erhält man unter Zersetzung Ammoniakentwickelung und man findet im Rückstand nur die Producte der Einwirkung der Alkalien auf Benzoylwasserstoff, keine Spur eines Cyanids. Eben so wenig erhält man Cyansilber durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Silbernitrat. Eine alkoholische Lösung, zu der man Kalilauge oder Cyankalium setzt, liefert kein Benzoïn. — Der Körper hat die Zusammensetzung $\mathrm{C_{15}H_{13}NO_2} = 2\,\mathrm{C_7H_6O} + \mathrm{CNH}$. — Mit 2 Theilen Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre 4 bis 5 Stunden lang auf 180° erhitzt, zerfällt er in Bittermandelöl und das Amid der Mandelsäure (Formobenzoylsäure $\mathrm{C_8H_9NO_2}$). Man entfernt den Benzoylwasserstoff mit Aether und erhitzt die wässerige Flüssigkeit zum

Formobenzoylamid.

Sieden; beim Erkalten krystallisirt das Amid aus. Es löst sich in weniger als seinem gleichen Gewicht kochendem Wasser; 100 Th. einer bei 24° gesättigten Lösung enthalten 2,88 Th. 1 Th. siedender 93 procentiger Alkohol löst ungefähr 1 Th. der Verbindung; 100 Th. lösen bei 24° 8,68 Th. Die Krystalle sind sehr wenig löslich in Aether. — Seine Entstehung erklärt sich nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{13}NO_2 + H_2O = C_7H_6O + C_8H_9NO_2.$$

Es verändert sich nicht bei 120°; bei 131° schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen bräunt und zersetzt, indem sie mit Hinterlassung eines kohligen Rückstands ein öliges Destillat liefert. Erhitzt man die Krystalle auf Platinblech, so verflüchtigen sie sich fast völlig, unter Verbreitung eines eigenthümlichen, an verbrannte Benzoë erinnernden Geruchs, der jedoch die Respirationsorgane nicht angreift. — Das Amid wird in der Kälte von Alkalien nicht merklich angegriffen, bei etwas höherer Temperatur jedoch beginnt Ammoniakentwickelung. Mit Barytwasser wurde es schon unter 100° vollständig zersetzt; erhitzt man zum Sieden, so ist die Zersetzung noch rascher beendigt, und man erhält, nach dem Ausfällen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Eindampfen, *formobenzoyls. Baryt* $C_{16}H_{14}BaO_6$ in kleinen rhombischen Tafeln. 1 Theil dieses Salzes löst sich in 6,17 Th. siedenden Wassers und 12,3 Th. Wasser von 24°. Es ist fast unlöslich in Alkohol und verliert nichts bei 120°. Das *Silbersalz* $C_8H_7AgO_3$, aus dem Barytsalz mit salpetersaurem Silber erhalten, ist ein weifser krystallinischer Niederschlag, der aus der heifsen wässerigen Lösung beim Erkalten in nadelähnlichen langen rhombischen Tafeln krystallisirt. — Der Körper von Winkler und Laurent ist also ein eigenthümliches Amid oder ein Derivat des Formobenzoylamids von der Constitution:

Formobenzoylamid. $C_6H_5.CH\begin{cases}OH \\ CO.N.CH.C_6H_5\end{cases}$. — Seine Zersetzung in Formobenzoylamid und Bittermandelöl scheint eine vortheilhafte Methode zur Darstellung der Mandelsäure zu sein.

Aldehydderivate. H. Schiff (1) setzte seine Untersuchungen (2) über die Aldehydderivate der Amide fort. Der früher als *Dibenzylenharnstoff* $N_2\begin{cases}CO \\ 2\ C_7H_6\end{cases}$ bezeichnete Körper erwies sich als ein Gemenge, das aufser dem Benzylenharnstoff, der sich in seiner Zusammensetzung mehr dem Monobenzylenharnstoff nähert (?), noch zwei stickstoffhaltige, kohlenstoffhaltige Körper enthält, wahrscheinlich Amaron und Lophin. Der nach Laurent und Gerhardt erhaltene Körper ist nicht Monobenzylenharnstoff (wie Schiff früher annahm), weicht aber nur sehr wenig in der Zusammensetzung hiervon ab. — Durch die Einwirkung der Aldehyde auf Harnstoff bilden sich Verbindungen der Formel x CH_4N_2O + y C^nH^mO — y H_2O, *condensirte Harnstoffe* (S. diesen Ber.). Schiff bemerkt, dafs Säureamide auf Aldehyde nicht einwirken (vgl. dagegen Strecker S. 623), aufser wenn der Wasserstoff des Amids durch organische Radicale ersetzt ist.

Unterwirft man *Ammoniumsulfocyanat* der Einwirkung des Oenanthols bei 100°, so findet keine Umwandlung statt. (Bei 150 bis 160° und in Gegenwart von Feuchtigkeit bildet sich *Diseptenoxysulfür* : $CH_4N_2S + 2\ C_7H_{14}O + H_2O = 2\ NH_3 + CO_2 + C_{14}H_{28}OS$.) Läfst man dagegen Oenanthol auf Disulfocarbanilid einwirken, so findet Wasserausscheidnng statt und es bildet sich ein *Disulfocarbanilid*, in dem die zwei noch vertretbaren Wasserstoffatome durch Septen vertreten sind :

$$N_2\begin{cases}CS \\ 2\ C_6H_5 \\ C_7H_{14}\end{cases} = SC\begin{matrix}\diagup N-C_6H_5 \\ \quad\quad >C_7H_{14}. \\ \diagdown N-C_6H_5\end{matrix}$$

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 330. — (2) Jahresber. f. 1866, 439.

Aldehyd-derivate.

Arbeitet man mit wenigen Grammen, so ist nach kurzer Zeit ein grofser Theil umgewandelt. Man zieht mit Aether aus, der Disulfocarbanilid nicht löst, verdunstet und trocknet zuletzt über Schwefelsäure. Es bleibt eine gelbe, undeutlich krystallinische Masse von ranzigem Geruch und sehr bitterem Geschmack. Die Verbindung ist zwar in Schwefelsäure löslich, bildet aber keine Salze, und es fehlen ihr alle basischen Eigenschaften. Arbeitet man in gröfseren Mengen, so bildet sich stets in geringer Menge ein nicht krystallisirendes Product, das Diseptendiphenamid $N_2\begin{cases}2\,C_7H_{14}\\2\,C_6H_5\end{cases}$. Dieser Körper ist das einzige Product der Einwirkung bei 150 bis 160° :

$$3\,CS\begin{cases}NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\end{cases} + 6\,C_7H_{14}O = 3\,N_2\begin{cases}2\,C_7H_4\\2\,C_6H_5\end{cases} + 2\,H_2O + 2\,CO_2 + H_2S + CS_2.$$

Bittermandelöl wirkt in höherer Temperatur in entsprechender Weise auf Disulfocarbanilid, es entstand *Dibenzylendiphenamid*. Diphenylharnstoff zerfällt mit *Oenanthol* in höherer Temperatur nach der Gleichung :

$$CO\begin{cases}NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\end{cases} + 2\,C_7H_{14}O = N_2\begin{cases}2\,C_7H_{14}\\2\,C_6H_5\end{cases} + CO_2 + H_2O.$$

Läfst man Oenanthol auf Benzanilid oder Succinanilid bei etwa 110° einwirken, so findet Wasserausscheidung statt, und es bilden sich krystallinische aldehydische Substitutionsproducte. Bei 150 bis 160° liefern Oenanthol und Succinanilid *Diseptendiphenamid* und es wird Bernsteinsäure regenerirt :

$$C_4H_4O_2\begin{cases}NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\end{cases} + 2\,C_7H_{14}O = C_7H_{14}\begin{Bmatrix}N\,.\,C_6H_5\\N\,.\,C_6H_5\end{Bmatrix}C_7H_{14} + C_4H_6O_4.$$

Unterwirft man das dickflüssige Product der Einwirkung des *Oenanthols* auf *Benzanilid* bei 150 bis 160° der Destillation, so erstarrt ein Theil schon im Retortenhals, und auch das ölige Destillat setzt nach einiger Zeit Krystalle ab. Behandelt man die Gesammtmasse mit Aether, so zieht dieser Diseptendiphenamid (und seine Zersetzungs-

Aldehyd-derivate. producte) aus und hinterläfst Benzoësäure und Benzoëanhydrid. Man hat folgende Umsetzung :

$$2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}.\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5) + \text{C}_7\text{H}_{14}\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \left.\begin{matrix}\text{C}_7\text{H}_5\text{O}.\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5\\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O}.\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{C}_7\text{H}_{14}$$

Dieses Septenbenzanilid setzt sich mit dem zweiten Mol. Oenanthol um nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}\text{C}_7\text{H}_5\text{O}.\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5\\ \text{C}_7\text{H}_5\text{O}.\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5\end{matrix}\right\}\text{C}_7\text{H}_{14} + \text{C}_7\text{H}_{14}\text{O} = (\text{C}_7\text{H}_5\text{O})_2\text{O} + \text{N}_2\left\{\begin{matrix}2\,\text{C}_7\text{H}_{14}\\ 2\,\text{C}_6\text{H}_5\end{matrix}\right.$$

Erhitzt man *Benzaldehyd* und *Succinanilid* in geschlossener Röhre auf 180° und behandelt das Product mit wenig Aether, so löst dieser Bittermandelöl und Dibenzylendiphenamid, aber der Rückstand ist ein Gemenge von Succinanilid und Succinanil :

$$2\left(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\left\{\begin{matrix}\text{NHC}_6\text{H}_5\\ \text{NHC}_6\text{H}_5\end{matrix}\right.\right) + 2\,\text{C}_7\text{H}_6\text{O} = 2\,\text{N}\left\{\begin{matrix}\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_2\\ \text{C}_6\text{H}_5\end{matrix}\right. + \text{N}_2\left\{\begin{matrix}2\,\text{C}_7\text{H}_6\\ 2\,\text{C}_6\text{H}_5\end{matrix}\right.$$

Nitrile. A. Gautier (1) hat das Acetonitril und Propionitril, welche durch Entziehung von Wasser aus den betreffenden Ammoniaksalzen oder Amiden dargestellt wurden, mit den durch Destillation der ätherschwefels. Salze und Cyankalium dargestellten sogenannten Cyaniden der Alkoholradicale verglichen. Letztere wurden durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure von Ammoniak und Carbylaminen befreit, dann durch längeres Schütteln mit Quecksilberoxyd die Blausäure entzogen und hierauf, nach der Destillation, durch Chlorcalcium eine leichte Flüssigkeit abgeschieden, die durch fractionirte Destillation gereinigt wurde.

Acetonitril. Das so erhaltene Cyanmethyl $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ siedete bei 81 bis 82° und war, bis auf eine Spur von Methylalkohol, homogen und in seinen chemischen Eigenschaften durchaus

(1) Bull. soc. chim. [2] IX, 2; Zeitschr. Chem. 1868, 412; Chem. Centr. 1868, 589; J. pr. Chem. CV, 413.

mit dem aus Acetamid und Phosphorsäure dargestellten *Acetonitril* C_2H_3N übereinstimmend. Der Siedepunkt des letzteren war constant bei 82°.

Propionitril.

Eben so war das sogenannte *Cyanäthyl*, dessen Siedepunkt bei 96°,7 lag, in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem aus Propionamid dargestellten *Propionitril* identisch.

Bei der Darstellung dieser Cyanide der Alkoholradicale aus einer Mischung von 2 Th. ätherschwefels. Kali und 1 Th. Cyankalium erhält man bei vorsichtigem Erhitzen Anfangs eine mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit, welche bei 79° kocht, und eine Mischung von Weingeist und Cyanäthyl zu sein scheint, in der aber weder durch Wasser, noch durch Chlorcalciumlösung oder Salzsäure eine Trennung bewirkt wird. Mit Chlorcalcium bildet sie in der Kälte eine krystallinische Masse, die sich in der Wärme wieder trennt. Die abgeschiedene Flüssigkeit zeigt den unveränderten Siedepunkt 79° und die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_3H_5N \cdot 3\,C_2H_6O$. Die Dampfdichte wurde zu 1,618 bestimmt (nahezu die des Weingeistes).

Formonitril.

Gautier (1) untersuchte ferner die Einwirkung organischer Säuren, speciell der Essigsäure, auf die Nitrile. Formonitril (Cyanwasserstoff) und Essigsäure wirken erst gegen 200° in geringer Menge auf einander ein; beim Oeffnen der Röhren entwickelt sich reichlich Kohlenoxyd. Es ist noch reichlich unverbundene Blausäure und Essigsäure vorhanden; das Thermometer steigt bei der Fractionirung rasch von 120° auf 190°, bei welcher Temperatur eine dicke Flüssigkeit übergeht, während das Thermometer langsam auf 220° steigt; gleichzeitig bemerkt man jedoch die Entwickelung von Kohlenoxyd. Bei 215 bis 220° geht

(1) Compt. rend. LXVII, 1255; Ann. Chem. Pharm. CL, 187; Zeitschr. Chem. 1869, 127; J. pr. Chem. CVII, 249.

Formonitril. bald krystallinisch erstarrendes Acetamid über. Die Entwickelung von Kohlenoxyd zwischen 190 und 215° zeigt, daſs der Bildung von Acetamid die von *Formacetamid* [essigs. Blausäure (1)] vorausging :

$$N.CH + C_2H_3O.OH = N.CHO.H.C_2H_3O,$$

welches sich bei dieser Temperatur in Kohlenoxyd und Acetamid spaltet :

$$N.CHO.H.C_2H_3O = CO + NH_2.C_2H_3O.$$

Gleichzeitig bemerkt man das Auftreten von freier Blausäure durch Zersetzung des Formacetamids in seine ursprünglichen Bestandtheile.

Acetonitril. Das Gemenge von 1 Mol. Acetonitril mit 1 Mol. Eisessig mehrere Stunden auf 100 bis 140° erhitzt, scheint sich nicht zu verändern; erhitzt man es jedoch einige Zeit lang auf 200°, so tritt eine Contraction von über $1/6$ des ursprünglichen Volums ein. Es bildet sich keine Spur von Gas; ein Theil des Gemenges hat gar nicht gewirkt, das Thermometer steigt von 120 oder 130° rasch auf 210° und es geht syrupartiges, krystallinisch erstarrendes, bei 59° schmelzendes *Diacetamid* (2) über :

$$N.C.CH_3 + C_2H_3O.OH = N.C_2H_3O.H.C_2H_3O.$$

Eine geringe Menge geht bei 222° über und schmilzt bei 68°.

Propionitril. Die Reaction ist die gleiche für *Propionitril* und Essigsäure, doch findet bei 15- bis 20 stündigem Erhitzen von Propionitril mit überschüssiger Essigsäure noch starke Contraction ohne Gasentwickelung statt. Unverbundene Theile des Gemenges gehen bei 90 bis 145° über, dann steigt das Thermometer rasch auf 212 oder 217° und die übergehende Flüssigkeit beginnt sogleich theilweise zu krystallisiren. Sie erfüllt sich im Verlaufe von 24 Stunden mit feinen, langen, seideartigen Nadeln, löslich in Wasser,

(1) Jahresber. f. 1867, 354. — (2) Jahresber. f. 1857, 341.

Propionitril.

Weingeist und Aether. Sie geben bei der Analyse der Formel $C_6H_{12}N_2O_3$ entsprechende Resultate. Gautier giebt diesem Körper (1) die Formel :

$$N_2\left\{\begin{matrix}3\ C_2H_3O \\ H_3\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad N\left\{\begin{matrix}C_2H_3O \\ H_2\end{matrix}\right. . \ N\left\{\begin{matrix}2\ C_2H_3O \\ H\end{matrix}\right.$$

und die Bezeichnung *Triacetodiamid*; seine Entstehung drückt Er durch folgende Gleichung aus :

$$2\,N.C.C_2H_5 + 3\,C_2H_3O.OH + H_2O = N_2\left\{\begin{matrix}3\ C_2H_3O \\ H_3\end{matrix}\right. + 2\,C_2H_5O.OH.$$

Die Flüssigkeit selbst krystallisirt erst bei langem Stehen. Die Bildung von Triacetodiamid kann man fast vollständig verhindern, wenn das Propionitril (1 Mol.) blofs mit 1 Mol. Essigsäure nur mehrere Stunden lang gegen 200° erhitzt wird. Unter diesen Bedingungen liefert die bei 220° siedende Flüssigkeit Krystalle $C_7H_{14}N_2O_3$, die bei 68° schmelzen. Gautier nennt diese Verbindung, analog der vorigen, *Propiodiacetodiamid* :

$$N_2\left\{\begin{matrix}C_3H_5O \\ 2\ C_2H_3O \\ H_3\end{matrix}\right. \quad \text{oder} \quad N\left\{\begin{matrix}C_3H_5O \\ C_2H_3O \\ H\end{matrix}\right. . \ N\left\{\begin{matrix}C_2H_3O \\ H_2\end{matrix}\right. .$$

Es bildet sich nach der Gleichung :

$$2\,NC.C_2H_5 + 2\,C_2H_3O.OH = C_7H_{14}N_2O_3 + C_3H_5O.OH,$$

und erst hieraus durch Einwirkung von Essigsäure das Triacetodiamid :

$$N_2\left\{\begin{matrix}C_3H_5O \\ 2\ C_2H_3O \\ H_3\end{matrix}\right. + C_2H_3O.OH = N_2\left\{\begin{matrix}3\ C_2H_3O \\ H_3\end{matrix}\right. + C_3H_5O.OH.$$

Eine dem *Kyanäthin* homologe Base $C_6H_9N_3$ erhielt A. G. Bayer (2), indem Er reines, aus Acetamid bereitetes Acetonitril auf Natrium tropfen liefs und nachher damit erhitzte. Das Acetonitril liefert, neben Cyannatrium, nahezu $^2/_3$ seines Gewichts von jener Base. Sie ist flüchtig, läfst sich unverändert sublimiren, giebt mit Salpetersäure,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1857, 342. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 514.

Chlor- und Jodwasserstoffsäure schön krystallisirende Salze und wird aus deren Lösungen durch Natronlauge unverändert wieder gefällt.

Caprylonitril. E. Felletár (1) beschreibt das von Ihm dargestellte *Nitril der Caprylsäure*, $Є_8H_{15}N$. Aus der Cocosnufsölseife gewann Er zuerst durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure das Gemenge der flüchtigen Fettsäuren, verwandelte diese in Barytsalze und erhielt durch successive Krystallisation reinen capryls. Baryt. Die daraus abgeschiedene und getrocknete Säure wurde durch Einleiten von Ammoniakgas in Ammoniaksalz verwandelt und dieses mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, das Destillat aber nochmals über gebrannte Magnesia und wasserfreie Phosphorsäure destillirt. Das so erhaltene *Caprylonitril* ist eine farblose, aromatisch zimmtartig riechende Flüssigkeit, von 0,8201 spec. Gewicht bei 13°,3, die zwischen 194 und 195° siedet.

Das *Nitril* der *Pelargonsäure* oder *Caprylcyanid* $Є_9H_{17}N$ stellte Er ferner aus dem Caprylalkohol (aus Ricinusöl) durch Ueberführung in *Jodid* mittelst Jod und Phosphor und weitere Behandlung mit weingeistiger Lösung von Cyankalium dar. Die durch Wasser ausgefällte Oelschicht kochte nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei 200° und besafs bei 14° das spec. Gewicht = 0,8187.

Cyannaphtyl. A. W. Hofmann (2) theilte Seine Untersuchungen mit über eine Reihe von Verbindungen, die sämmtlich 11 Є enthalten und aus dem Naphtalin abstammen. — Das als Ausgangspunkt verwendete, im Handel vorkommende *Naphtylamin* ist eine braune geschmolzene Masse, die harzige Producte, namentlich aber nicht unerhebliche Mengen

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 351; Bull. soc. chim. [2] XII, 143. — (2) Berl. Acad. Ber. 1868, 13; Compt. rend. LXVI, 473, 480; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 300; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 38; Bull. soc. chim. [2] X, 480; Zeitschr. Chem. 1868, 291; J. pr. Chem. CIV, 65; Chem. Centr. 1868, 229.

Cyannaphtyl.

Naphtalin enthält. Die Reinigung des Rohproducts bietet einige Schwierigkeit, doch lassen sich durch Krystallisation aus Steinöl ziemlich reine Krystalle erhalten. Da die Reinigung hier jedoch unnöthig ist, wurde das rohe Naphtylamin direct mit gepulverter Oxalsäure in dem Verhältnisse gemischt, dafs das Gemenge neben dem primären Salze noch freie Oxalsäure enthielt (4 Naphtylamin und 5 krystallisirte Oxalsäure). Das Gemenge wurde aus eisernen Töpfen destillirt, die etwa 8 bis 10 Kilogrm. des Satzes fafsten, allein des starken Aufblähens wegen nur zur Hälfte angefüllt wurden. Im Anfange ging Wasser und etwas Naphtalin über, das man entweichen liefs; bald aber erschien eine ölige Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrte und aus einem Gemenge von Naphtylformamid, Naphtyloxamid, oxals. Naphtylamin, Naphtylamin, Naphtalin und Wasser bestand. Dieses Destillat wurde in einer grofsen mehrhalsigen Steingutflasche mit concentrirter Salzsäure übergossen und nunmehr einem raschen Dampfstrom ausgesetzt, indem man die entweichenden Dämpfe sich in einer Serpentine verdichten liefs. Mit dem Wasser condensirten sich zugleich reichliche Mengen eines dunkelbraunen, fast undurchsichtigen Oeles, das im Wasser untersank. Diefs Oel erwies sich als *Cyannaphtyl* oder *Menaphtoxylnitril* (1), $\mathrm{C_{10}H_7 . C . N}$, als das Nitril der *Menaphtoxylsäure*, der Säure (2), die zum Naphtalin in derselben Beziehung steht, wie die Benzoësäure zum Benzol. Das Cyannaphtyl entsteht nach folgenden Gleichungen :

(1) Hofmann schlägt für die Homologen des Naphtalins, entsprechend Seinen Benennungen für Grubengas und Homologe, folgende Nomenclatur vor :

Wasserstoff	H_2	Naphtan	$C_{10}H_8$
Methan	CH_4	Menaphtan	$C_{11}H_{10}$
Aethan	C_2H_6	Aenaphtan	$C_{12}H_{12}$
Propan	C_3H_8	Pronaphtan	$C_{13}H_{14}$.

(2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 437.

Cyannaphtyl.

Oxals. Naphtylamin Naphtylformamid

$$(C_2O_2)(OH)_2 . \left.\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CHO\\C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}N + H_2O + CO_2$$

Cyannaphtyl

$$\left.\begin{matrix}CHO\\C_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}N = C_{10}H_7 . C . N + H_2O.$$

Zur Reinigung wurde das mit erheblichen Mengen Naphtalin und etwas Chlorblei (von den Bleiröhren) verunreinigte Oel zunächst in Aether aufgenommen und so von Wasser und Bleichlorid befreit. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde das Oel destillirt : bei 218 bis 220° ging Naphtalin mit kleinen Mengen eines höher siedenden, eigenthümlich aromatisch riechenden Products über; der Siedepunkt stieg dann rasch auf 290° und zwischen 290 und 300° ging das übrige Oel als lichtgelbe Flüssigkeit über, die nach 24 stündigem Stehen im kalten Zimmer sich in eine weifse Krystallmasse verwandelte, ebenso sofort beim Eintauchen in eine Kältemischung. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, worin die Krystalle leicht löslich sind, läfst sich die Verbindung vollkommen rein erhalten. Wird die alkoholische Lösung mit Wasser vermischt, so scheidet sich die Verbindung wieder als Oel aus, welches aber nun schon nach einigen Augenblicken zu einer verworrenen Krystallmasse erstarrt. Läfst man die alkoholische Lösung an der Luft verdunsten, so erhält man besser ausgebildete Krystalle. Dieselben schmelzen bei 33°,5, haben im geschmolzenen Zustand ein höheres spec. Gewicht als Wasser und sieden bei 296°,5 (corrigirt).

Das Cyannaphtyl entwickelt beim Auflösen in alkoholischer Natronlösung nur wenig Ammoniak, und auf Wasserzusatz scheiden sich sofort Krystalle des entsprechenden Amids, des *Menaphtoxylamids* $\left.\begin{matrix}C_{11}H_7O\\H_2\end{matrix}\right\}N$ aus, entstanden nach der Gleichung :

$$C_{11}H_7N + H_2O = C_{11}H_9ON.$$

Cyannaphtyl.

Das Menaphtoxylamid ist in Alkohol sehr schwer löslich und stellt, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt, feine weifse Krystallnadeln dar, die bei 204° (1) (corr.) schmelzen und bei sehr hoher Temperatur sublimiren. Die Ammoniakentwickelung rührte davon her, dafs sich gleichzeitig durch Aufnahme eines zweiten Wassermoleculs das Ammoniumsalz der entsprechenden Säure, das menaphtoxyls. Ammoniak, gebildet hatte :

$$ЄC_{11}H_9NΘ + H_2Θ = Є_{11}H_{11}NΘ_2 = Є_{11}H_7(NH_4)Θ_2,$$

welches durch die Einwirkung des Natrons in das Natronsalz übergeführt wurde. In der That erhielt man auf Zusatz von Salzsäure die krystallinische Säure, wie sich auch das Menaphtoxylamid durch längeres Kochen mit Natronhydrat unter Ammoniakentwickelung vollständig in das Natronsalz der neuen Säure überführen läfst. — Zur Darstellung der Säure wurde das rohe Nitril in einem grofsen eisernen Cylinder mit alkoholischer Kalilauge längere Zeit gekocht, indem man Sorge trug, dafs die Alkoholdämpfe sich verdichteten und zurückflossen. Als die Ammoniakentwickelung beendigt war, wurde die Flüssigkeit bis zur Entfernung des Alkohols im Sieden erhalten und nach dem Erkalten filtrirt, wobei etwas Naphtalin auf dem Filter blieb. Die braune Lösung gab mit Salzsäure reichliche Mengen eines käsigen Niederschlags von *Menaphtoxylsäure* $Є_{11}H_8Θ_2$. Sie wurde mit kaltem Wasser gewaschen und zum Theil aus siedendem Wasser, in dem sie aufserordentlich schwer löslich ist, zum Theil aus heifsem Alkohol, der sie reichlich löst, zur Reinigung umkrystallisirt. Die reine Säure stellt weifse Krystallnadeln dar, die bei 160° schmelzen; im geschmolzenen Zustand ist sie schwerer als Wasser. Beim stärkeren Erhitzen sublimirt die Säure; ihr Siedepunkt liegt weit über 300°. Die Säure ist nahezu geruch- und geschmacklos; beim Erwärmen riecht sie schwach

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 102.

Cyannaphtyl. naphtalinähnlich. Ihre Dämpfe reizen zum Husten, wie die Dämpfe der Benzoësäure. Die Lösungen der Säure üben kräftige Wirkung auf blaue Pflanzenfarben; sie treiben, zumal beim Erwärmen, mit Leichtigkeit die Kohlensäure aus den kohlens. Alkalien.

Die Menaphtoxylsäure ist, wie die Benzoësäure, eine einbasische Säure. Das *Silbersalz* ist ein in Wasser unlöslicher, kaum krystallinischer Niederschlag $C_{11}H_7AgO_2$. Das *Barytsalz* bildet weifse Nadeln $(C_{11}H_7O_2)_2Ba + 4H_2O$ (unter der Luftpumpe getrocknet), die, wie die schwerlöslichen weifsen Nadeln des *Kalksalzes* $(C_{11}H_7O_2)_2Ca + 2H_2O$ (vacuumtrocken) bei 110° ihr Krystallwasser verlieren. Das Kupfersalz und Bleisalz sind grüne und weifse Fällungen. — Bei der Destillation mit Aetzbaryt liefert die Säure Naphtalin und Kohlensäure:

$$C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_8 + CO_2.$$

Destillirt man das Kalksalz der Säure, so entsteht ein aromatisches Oel, das langsam zu Krystallen erstarrt, wahrscheinlich das Keton der Reihe. — Bei der Einwirkung der Salpetersäure bildet sich eine schöne Nitrosäure; kocht man die Säure mit starker Salpetersäure, so entsteht ein schwer löslicher krystallinischer Körper, der nicht mehr sauer ist. — Micht man etwa 4 Th. geschmolzener und nach dem Erkalten gepulverter Menaphtoxylsäure mit 5 Theilen Phosphorchlorid, so wirken die beiden Körper schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander. Die Mischung verflüssigt sich und entwickelt bei gelindem Erwärmen reichliche Mengen von Salzsäure und Phosphoroxychlorid. Der Siedepunkt steigt alsdann plötzlich auf beinahe 300°. Was bei 296 bis 298° destillirt, ist reines *Menaphtoxylchlorid* $C_{11}H_7O \cdot Cl$, dessen Siedepunkt ziemlich genau bei 297°,5 liegt. Es ist bei Mitteltemperatur eine schwere Flüssigkeit, bei niederer Temperatur aber starr; es nimmt an der Luft Feuchtigkeit auf und geht allmälig in Menaphtoxylsäure über; auf Wasserzusatz liefert es sofort Menaphtoxylsäure, mit Ammoniak in Berührung wieder

Cyannaphtyl.

Menaphtoxylamid. — Mit einer alkoholischen Lösung von Anilin versetzt scheidet es *Menaphtoxylphenylamid* $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_{11}H_7O}\\ \mathrm{C_6H_5.H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$ als weifse seideglänzende Krystallmasse ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei 160°. — Analog erhält man mit Naphtylamin das *Menaphtoxylnaphtylamid* $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_{11}H_7O}\\ \mathrm{H.C_{10}H_7}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$ als krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser und Benzol, schwer löslich in Alkohol; schmilzt bei 244° (corr.). — Durch Behandlung des Chlorids mit absolutem Alkohol entsteht der *Aethyläther* der Menaphtoxylsäure $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_{11}H_7O}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}$, eine aromatische, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, bei 309° (corr.) siedend. — Zur Darstellung des *Anhydrids* wurde das bei 110° getrocknete Kalksalz mit einer äquivalenten Menge des Chlorids gemischt und längere Zeit bei 140° erhalten. Das Product der Reaction wurde zunächst mit Wasser und alsdann mit Alkohol behandelt; der Rückstand löste sich in einer kleinen Menge siedenden Benzols, woraus sich beim Erkalten das Anhydrid $(\mathrm{C_{11}H_7O})_2\mathrm{O}$ in kleinen prismatischen Krystallen absetzt. Es schmilzt bei 145°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, löst sich aber ziemlich leicht in Aether und in Benzol. — Auch der betreffende *Aldehyd* wurde erhalten durch Destillation eines Menaphtoxylates mit einem ameisens. Salze.

Wird das Nitril in alkoholischem Schwefelammonium gelöst und einige Zeit bei 100° erhalten, so nimmt es 1 Mol. Schwefelwasserstoff auf und bildet einen schön krystallisirten, in Alkohol leicht löslichen Körper, *Menaphtothiamid* $\mathrm{C_{11}H_9NS}$, der bei 126° schmilzt.

Menaphtylamin.

Das Cyannaphtyl fixirt nur schwierig Wasserstoff, und wurden selbst bei Anwendung ziemlich grofser Mengen Cyannaphtyl und wochenlang fortgesetzter Einwirkung nur

Menaphtylamin.

äufserst geringe Mengen Menaphtylamin (1), stets aber, neben dem unzersetzt gebliebenen Cyannaphtyl, erhebliche Mengen von Menaphtoxylamid und selbst von Menaphtoxylsäure erhalten. Leichter wird das Menaphtothiamid angegriffen. Versetzt man eine alkoholische Auflösung von Menaphtothiamid mit Salzsäure, so entwickeln sich beim Einstellen einer Zinkstange alsbald reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Man fährt fort Salzsäure und Zink und gelegentlich auch etwas Alkohol zuzusetzen, bis sich nur noch wenig Schwefelwasserstoff entbindet, was einige Tage in Anspruch nimmt, und vermischt die Lösung alsdann mit concentrirter Natronlauge, bis das Anfangs ausgefällte Zinkoxyd sich wieder aufgelöst hat. Es sammelt sich dann oben eine natronhaltige alkoholische Oelschicht, welche abgehoben und im Wasserbade zur Entfernung des Alkohols erhitzt wird. Es bleibt eine wässerige Natronlösung, auf der ein gelbes Oel schwimmt. Diefs Oel ist Menaphtylamin mit einer kleinen Menge Cyannaphtyl; letzteres bleibt bei Behandlung mit Salzsäure zurück und aus der Salzsäurelösung scheidet sich auf Zusatz von Natron die reine Base ab. Das *Menaphtylamin* $\mathrm{C_{11}H_{11}N}$ ist eine äufserst caustische Flüssigkeit, die zwischen 290 und 293° siedet. Frisch destillirt ist sie farblos, nimmt aber bald eine gelbe Farbe an; sie zieht Kohlensäure aus der Luft äufserst begierig an und überzieht sich mit einem Häutchen des äufserst schwer löslichen Carbonats. Das *salzs. Salz* $\mathrm{C_{11}H_9NH_2.HCl}$ krystallisirt äufserst leicht in langen schwer löslichen Nadeln, das *Platindoppelsalz* $\mathrm{2(C_{11}H_9.NH_2.HCl), PtCl_4}$ ist ein gelblicher krystallinischer Niederschlag. Die Salze des Menaphtylamins sind aufserordentlich krystallisationsfähig. Das salpeters. und das schwefels. Salz sind schwerlöslich; ersteres krystallisirt in salpeterähnlichen Prismen. Mit

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 100.

Menaphtylamin.

Schwefelkohlenstoff erstarrt das Menaphtylamin alsbald zu einer weifsen Krystallmasse; mit alkoholischem Natron und Chloroform entsteht das furchtbar riechende Formomenaphtylnitril. — Das Menaphtylamin bildet sich aus Menaphtothiamid nach der Gleichung :

$$C_{11}H_9NS + 2HH = C_{11}H_{11}N + H_2S;$$

analog stellte Hofmann auch das Benzylamin aus dem Thiobenzamid dar. — Die Menaphtoxylsäure ist identisch mit V. Merz' Naphtalincarboxylsäure (S. 642), welcher nach neueren Versuchen von O. Olshausen (1) ebenfalls der Schmelzpunkt 160° zukommt, wie daraus auch Menaphtoxylamid vom Schmelzpunkt 203° erhalten wurde.

Cyanphenyl.

V. Merz (2) hat eine Anzahl derselben und analoger Verbindungen (3) vermittelst der Sulfosäuren der Kohlenwasserstoffe dargestellt. — Wird das *sulfobenzols.* Kali mit Cyankalium (gleiche Gewichte) destillirt, so entsteht *Cyanphenyl* (Benzonitril). Es ging ein röthlichgelbes Oel vom Geruch des Bittermandelöls über, neben kohlens. Ammoniak und etwas Cyanammonium; der gesinterte Rückstand enthielt viel Kohle, ferner Rhodan- und Schwefelkalium, sowie cyans. Kali. Aus dem öligen Nitril wurde nach der gewöhnlichen Methode Benzoësäure erhalten. Weingeistige Aetzlauge ist hierbei vorzuziehen. — Die *Sulfotoluolsäure* liefert analog *Toluylsäure* (Schmelzpunkt 175 bis 176°). Doch ist die Verkohlung bei der Destillation mit Cyankalium beträchtlicher; es entsteht viel kohlens. Ammoniak, weniger öliges Destillat, auch bleibt mehr in Aetzlauge unlöslicher Rückstand. 30 Grm. sulfotoluols. Kali lieferten nicht einmal ganz 1 Grm. Toluylsäure. — Bei der Destillation von *paraphenolsulfos. Kali* mit Cyankalium

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 102. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 33; Chem. Centr. 1868, 251; Bull. soc. chim. [2] X, 47. — (3) Jahresber. f. 1867, 33.

Cyanphenyl. erfolgt fast vollständige Verkohlung, neben kohlens. Ammoniak entsteht viel Cyanammonium und nur äufserst wenig öliges Destillat. — Bei der Destillation von *naphtalinsulfos.* Kali mit Cyankalium (gleiche Gewichtstheile) geht neben wenig kohlens. Ammoniak und Cyanammonium reichlich ein röthlichgelbes, im reflectirten Lichte grünes Oel, *Cyannaphtalin* (Hofmann's Cyannaphtyl S. 635) über, das nach einigen Rectificationen rein erhalten werden kann. (Er beobachtete dieselben Eigenschaften, wie Hofmann.) Hieraus wurde die *Naphtalincarboxylsäure* $C_{10}H_7 . CO_2H$ (Hofmann's Menaphtoxylsäure S. 637) erhalten durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge; auch durch Säuren wird das Cyannaphtalin zersetzt. Die Zerlegung durch mäfsig verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure erfolgt nur langsam, war auch bei 170 bis 180° erst nach 5 bis 6 Stunden vollständig, verläuft aber glatt. Die Säure beschreibt Er fast genau wie Hofmann : „Sie krystallisirt aus heifsem Wasser in weifsen glänzenden Flittern, aus verdünntem Weingeist in lebhaft glänzenden Blättchen; vorsichtig erhitzt sublimirt sie zu ziemlich langen glänzenden Nadeln, die häufig so gruppirt sind, dafs von einer mittleren Nadel zweigartig feinere Nadeln ausgehen. Die Säure schmilzt bei 140° (S. 641), versiedet nicht ohne kohligen Rückstand oberhalb 300°. Feine Schichten der geschmolzenen Substanz erstarren strahlig krystallinisch, dickere bilden deutliche Nadeln, welche indessen stark durcheinander wachsen und verfilzen. Von kaltem Wasser wird die Säure kaum gelöst, wenig von heifsem, leicht von Weingeist und Aether. Sie ist geruch- und geschmacklos; ihre Dämpfe kratzen im Schlund und erregen Husten, ähnlich denen der Benzoësäure.“ Auch das *Silbersalz* $C_{10}H_7.CO_2Ag$ wurde als weifser Niederschlag erhalten, der von heifsem Wasser gelöst und in warzigen kugeligen Bildungen wieder abgesetzt wird. Das Salz schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich unter Blasenwerfen und lebhaftem Ausstofsen von aromatischen Dämpfen. In Wasser ist es leichter lös-

lich als die Säure; diese wird durch Salpetersäure aus den Lösungen gefällt.

Carbylamine.

A. Gautier (1) hat weitere Untersuchungen über die den Nitrilen isomeren, sogenannten *Carbylamine* (2) veröffentlicht. — Wasser löst das Aethylcarbylamin in kleiner Menge; Methylcarbylamin löst sich in etwa der zehnfachen Menge Wasser von 15°. Die Lösungen neutraler Salze und namentlich die der Ammoniaksalze lösen diese Körper besser auf, ohne sie erheblich zu verändern. Erhitzt man das Methyl- oder Aethylcarbylamin mit einem Ueberschufs von Wasser 10 bis 12 Stunden lang auf 180°, so verschwindet die Carbylaminschichte allmälig und die Gesammtmenge der beiden Flüssigkeiten erleidet eine fast 1/9 des ursprünglichen Volums betragende Contraction; ein Gas wird hierbei nicht frei. Das Methylcarbylamin verwandelte sich hierbei vollständig in *ameisens. Methylamin* :

$$C_2H_3N + 2\,H_2O = CH_5N\,.\,CH_2O_2.$$

In analoger Weise entstand aus Aethylcarbylamin ameisens. *Aethylamin*. Ganz gleich ist die Einwirkung von concentrirter Kalilauge; es bildet sich hierbei nur eine Spur Ammoniak. — Wasserfreie *Salzsäure* wirkt auf Aethylcarbylamin (das Folgende gilt auch im Allgemeinen für Methylcarbylamin) sehr kräftig ein; das Aethylcarbylamin absorbirt das Gas bei 20° mit solcher Begierde, dafs der Rückstand braun und pechartig wird. Um die Einwirkung zu mäfsigen setzt man eine frisch bereitete Lösung von Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in wasserfreiem Aether tropfenweise zu einer kalt gehaltenen ätherischen Lösung von

(1) Compt. rend. LXVI, 1214; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 29; Zeitschr. Chem. 1868, 487; Chem. Centr. 1869, 201; Bull. soc. chim. [2] XI, 211. — (2) Jahresber. f. 1867, 865.

Carbylamine. Aethylcarbylamin, so lange eine Trübung hervorgebracht wird. Man erhält so eine weiſse krystallinische Masse, welche mit einem öligen Körper gemengt ist, den man durch Auspressen entfernen kann. Wenn man das Gemische sich erhitzen lieſs, so bildet das chlor- oder bromwasserstoffs. Carbylamin ein bernsteingelbes Oel, welches nach einigen Tagen zu hübschen prismatischen Krystallen erstarrt. Das *salzs. Aethylcarbylamin* bildet weiſse Blättchen, die geruchlos, sauer und bitter schmeckend, perlmutterartig, sehr hygroscopisch, in Wasser und in absolutem Alkohol leicht löslich sind, durch welche Flüssigkeiten sie alsbald unter Bildung von Ameisensäure zersetzt werden; es ist fast ganz unlöslich in Aether. — Behandelt man das salzs. Aethylcarbylamin mit etwas concentrirter Kalilauge, unter sorgfältigster Vermeidung einer Temperaturerhöhung, so bildet sich einestheils wieder eine gewisse Menge Aethylcarbylamin, welches durch Aufnahme der Elemente des Wassers Ameisensäure und Aethylamin liefert, andererseits erhält man aber als Hauptproduct *Aethylformamid* (1) nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Aethylcarbylamin}}{N\begin{cases}C_2H_5\\C\end{cases} . HCl} + KOH = KCl + \underset{\text{Aethylformamid}}{NH . C_2H_5 . COH}.$$

Bei der Einwirkung von wasserfreier Salzsäure und von Kali auf die Carbylamine bildet sich auch eine geringe Menge eines über 200° siedenden alkalischen Products, welches Polymere der Carbylamine zu enthalten scheint. — Das Methyl- und Aethylcarbylamin vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Methyl- und Aethyljodid zu Carbylammoniumjodiden.

Die Carbylamine oxydiren sich nach Gautier (2) mit groſser Heftigkeit zu *Carbimiden* (Cyansäureäthern),

(1) Jahresber. f. 1854, 567. — (2) Compt. rend. LXVII, 804; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 311; Zeitschr. Chem. 1868, 675; Bull. soc. chim. [2] XI, 217; Chem. Centr. 1869, 203.

mit denen Er sie schon früher (1) verglichen hat. Giebt man unten in eine lange Röhre Methylcarbylamin und erhitzt dieselbe etwa 10 bis 15 Cm. oberhalb des Flüssigkeitsspiegels, so vereinigt sich der Dampf mit dem Sauerstoff der Luft, ohne sich zu entzünden, die Temperatur erhöht sich und die Flüssigkeit verschwindet in Form von Oxydationsproducten. Giefst man ein wenig Aethylcarbylamin auf trockenes *Silberoxyd*, so tritt äufserst heftige Reaction, meistens sogar Explosion ein. — Bleioxyd ist ohne Wirkung auf Carbylamine, Silberoxyd und kohlens. Silberoxyd wirken zu ungestüm, am geeignetsten ist Quecksilberoxyd. Da die Cyansäureäther durch Wasser zersetzt werden, so ist dessen Gegenwart sorgfältig zu vermeiden. — Giebt man zu 1 Mol. kalt gehaltenem Methylcarbylamin 1 Mol. trockenes *Quecksilberoxyd* und läfst das Gemenge in einem Wasserbad sich allmälig erwärmen, doch nicht über 45 bis 50°, so wird das Quecksilberoxyd reducirt, es entwickelt sich Kohlenoxyd und etwas Kohlensäure und man erhält bei sorgfältiger Abkühlung der Dämpfe eine kleine Menge einer Flüssigkeit, die nach wiederholter Behandlung mit Quecksilberoxyd und neuer Destillation bei 43 bis 45° siedet. Es ist *Cyansäuremethyläther*, entstanden nach der Gleichung :

Carbylamine.

$$N\begin{cases}C\\CH_3\end{cases} + HgO = N\begin{cases}CO\\CH_3\end{cases} + Hg.$$

Dieser Aether, aus dem auch durch Behandlung mit Wasser Dimethylharnstoff erhalten wurde, bildet sich jedoch nie in gröfserer Menge. Man sieht leicht ein, dafs neben der ursprünglichen Oxydation noch die Oxydation zu Diformamid :

$$N\begin{cases}C\\CH_3\end{cases} + 2O = N\begin{cases}CHO\\CHO\\H\end{cases}$$

(1) Jahresber. f. 1867, 868.

Carbylamine. und zu Formamid :

$$N\begin{cases}C\\CH_3\end{cases} + 2O = N\begin{cases}CHO\\H_2\end{cases} + CO$$

vor sich gehen wird, und dafs, da der Cyansäuremethyläther sich so leicht in Cyanursäuremethyläther umwandelt, diese Producte sich untereinander vereinigen werden. — In der That erhält man, wenn man den Inhalt des Kolbens, worin die Oxydation vor sich ging, auf 160° erhitzt und mit starkem heifsem Alkohol auszieht, beim Abkühlen der Lösung Krystalle einer Verbindung von Cyanursäuremethyläther mit Formamid, entstanden nach der Gleichung :

$$4\,N\begin{cases}C\\CH_3\end{cases} + 5\,O = N_3\begin{cases}(CO)_3\\(CH_3)_3\end{cases} . N\begin{cases}CHO\\H_2\end{cases} + CO.$$

Diese Verbindung schmilzt und sublimirt theilweise bei 175°; über 250° erhitzt zersetzt sie sich. Sie löst sich in Wasser, woraus sie in schönen Blättchen krystallisirt, sowie in Alkohol und Aether. Mit Kalilauge entwickelt sie in der Kälte kein Ammoniak, kaum welches bei 200°. Läfst man das Quecksilberoxyd in Aether, statt direct, auf Methylcarbylamin einwirken, so erhält man nach obiger Methode einen krystallinischen, bei 163° schmelzenden Körper :

$$N_3\begin{cases}(CO)_3\\(CH_3)_3\end{cases} . N\begin{cases}CHO\\CHO,\\H\end{cases}$$

der unter einem Druck von 24 MM. bei 168° destillirt. Er entsteht nach der Gleichung :

$$4\,N\begin{cases}C\\CH_3\end{cases} + 5\,O = N_3\begin{cases}(CO)_3\\(CH_3)_3\end{cases} . N\begin{cases}CHO\\CHO.\\H\end{cases}$$

Mäfsigt man die Einwirkung des Silberoxyds durch wasserfreien Aether, so erhält man analoge Reaction, doch sind die erhaltenen Producte zuerst noch mit dem Metalloxyde verbunden. Beim Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein weifser Körper, auf dessen Kosten sich rasch metallisches Silber bildet, während der Rest sich weiter oxydirt.

Carbylamine.

Die Oxydation des Aethylcarbylamins ist im Allgemeinen ganz analog. Die Behandlung mit Silberoxyd liefert Producte, aus denen sich ein krystallinischer Körper $C_{13}H_{25}N_5O_4$ abscheiden läfst, der über 200° siedet und in Wasser wie in Alkohol löslich ist; er entsteht vermuthlich nach der Gleichung :

$$5\,N\begin{cases}C\\C_2H_5\end{cases} + 6\,O = C_{13}H_{25}N_5O_4 + 2\,CO.$$

Man kann diese Verbindung als eine complexe Verbindung, analog der von Hofmann (1) aus Harnstoff und Cyansäureäthyläther erhaltenen betrachten und gehört vielleicht auch dessen Carbotriäthyltriammoniumhydrat (2) und das Guanidin in dieselbe Reihe. — Läfst man Quecksilberoxyd auf in Aether (4 Vol.) gelöstes Aethylcarbylamin wirken, so erhält man als Hauptproduct einen in Wasser, Alkohol und Aether löslichen, aus diesen Lösungsmitteln leicht krystallisirenden Körper, gemengt mit Formamid. Der krystallinische Körper, schmilzt bei 112° und hat die Zusammensetzung $C_9H_{22}N_4O_2$:

$$5\,N\begin{cases}C\\C_2H_5\end{cases} + 8\,HgO = C_9H_{22}N_4O_2 + N\begin{cases}CHO\\H_2\end{cases} + 5\,CO + 8\,Hg.$$

Dieser Körper könnte Aethylformamid als näheren Bestandtheil enthalten :

$$C_9H_{22}N_4O_2 = 2\,N\begin{cases}CHO\\C_2H_5\\H\end{cases} .\, N_2\begin{cases}C\\C_2H_5.\\H_2\end{cases}$$

Das *Isopropylcarbylamin* erhält man nach Gautier (3) auf folgende Weise : 2 Mol. trockenes Cyansilber werden mit 1 Mol. Isopropyljodid in einem Apparat mit Rückflufs-

(1) Jahresber. f. 1861, 508. — (2) Jahresber. f. 1861, 516; f. 1866, 419. — (3) Compt. rend. LXVII, 723; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 155; Zeitschr. Chem. 1868, 704; Bull. soc. chim. [2] XI, 223; Chem. Centr. 1869, 199. Für die Isomeren „zweiter Ordnung", deren Isomerie auf der Constitution der Alkoholradicale beruht, schlägt Gautier den Namen Isocarbylamine vor : Propylcarbylamin, Isopropylcarbylamin u. s. w.

Carbylamine. kühler mittelst eines Salzbades auf 108° erhitzt. Zuerst macht sich keine Reaction bemerkbar, aber nach einiger Zeit wird die Masse klebrig und es entwickeln sich geringe Mengen eines aus Cyanwasserstoff und Propylen zu gleichen Theilen gemengten Gases. Wenn die Masse grünlichgelb und halbflüssig geworden ist, läfst man erkalten; nach Verlauf mehrerer Tage ist sie ganz in ein krystallinisches Gemenge von Jodsilber und Silber-Isopropyldoppelcyanid übergegangen. Zu diesem Salz setzt man eine sehr concentrirte wässerige Cyankaliumlösung und erhält so unter Wärmeentwickelung Kaliumsilbercyanid und auf diesem eine schwach gefärbte Oelschicht. Durch Destillation erhält man das *Isopropylcarbylamin* bei 85 bis 89° auf dem Wasser schwimmend, und in dem Wasser gelöst etwas Isopropylamin. Man erhält fast die theoretische Menge Isopropylcarbylamin. Das Isopropylcarbylamin $N\left\{\begin{matrix}C\\C_3H_7\end{matrix}\right.$ siedet nach dem Waschen, Trocknen und Rectificiren bei 87°; sein Geruch ist dem der bereits bekannten Carbylamine ganz analog, zuerst ätherartig und angenehm, an den des reinen Acetonitrils erinnernd, dann eine unerträgliche Bitterkeit im Schlunde bewirkend. Es ist löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. — Es besitzt die allgemeine Eigenschaft der Carbylamine, sich mit Säuren sofort unter lebhafter Wärmeentwickelung zu vereinigen; die auf diese Art entstehenden Salze zersetzen sich bei der Anwesenheit von Wasser fast augenblicklich. Wird Isopropylcarbylamin mit Salzsäure in wässeriger Lösung behandelt, so wird es nicht so leicht wie die Carbylamine mit 1 und 2 Atomen Kohlenstoff, doch in analoger Weise zersetzt:

$$N\left\{\begin{matrix}C\\C_3H_7\end{matrix}\right. + H_2O = N\left\{\begin{matrix}H\\CHO\\C_3H_7\end{matrix}\right. .$$

Um die Einwirkung der Säure und des Wassers sich vollenden zu lassen, mufs man das Gemenge einige Stunden lang auf 120 bis 140° erhitzen. Dann destillirt man

und man kann sich überzeugen, dafs die übergegangene Flüssigkeit reich an Ameisensäure ist, entstanden nach der Gleichung :

Carbylamine.

$$N\begin{cases}C \\ (CH_3-CH-CH_3)\end{cases} + 2H_2O = CH_2O_2 + N\begin{cases}H_2 \\ (CH_3-CH-CH_3).\end{cases}$$

Der zuerst bei 100° und dann im Vacuum eingedampfte Rückstand liefert salzs. *Isopropylamin* als sehr zerfliefsliches, in absolutem Alkohol lösliches Salz, dagegen keine Spur von Salmiak. Diefs wurde mit Kalilauge destillirt und über Aetzkali in eine gut abgekühlte, etwas Aetzbaryt enthaltende Vorlage geleitet. Das Isopropylamin ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von lebhaft ammoniakalischem Geruch und süfslichem Geschmack; seine Dämpfe sind äufserst löslich in Wasser. Es siedet bei 31,5 bis 32°,5 (gröfstentheils bei 32°). Das salzs. Salz ist sehr zerfliefslich, kann aber durch Krystallisation im leeren Raum in würfelförmigen Krystallen erhalten werden; dieselben schmelzen bei 139°,5. Erhitzt man es im Vacuum auf 150°, so zersetzt es sich schon theilweise; bei längerem Erhitzen auf 100° wandelt es sich theilweise zu einer rosenfarbenen, nicht krystallisirbaren Flüssigkeit um. Das Platindoppelsalz $C_3H_9N . HCl . PtCl_2$ bildet schöne Blättchen, abgeplattete Nadeln oder hübsche Schuppen von goldgelber Farbe; es ist ziemlich löslich in Wasser, und selbst in Alkohol, welcher mit seinem Volum Aether versetzt ist, etwas löslich.

Sulfocarbaminsäure.

E. Mulder und H. Wefers Bettinck (1) berichten über die *Sulfocarbaminsäure* und einige Salze derselben. — Bei der gewöhnlichen Bereitungsweise des sulfocarbamins. Ammoniaks bildet sich Anfangs mehr oder weniger sulfokohlens. Ammoniak. Leitet man jedoch zu 600 Gew.-Th. Alkohol von 95 pC. das Ammoniakgas von 150 Th. Salmiak, setzt hierzu 96 Th. Schwefelkohlenstoff und läfst bei

(1) J. pr. Chem. CIII, 178; Zeitschr. Chem. 1868, 376; Bull. soc. chim. [2] XI, 58.

Sulfocarbaminsäure. 30° krystallisiren, so setzen sich blofs Krystalle von sulfocarbamins. Ammoniak ab. Diese sind weniger gefärbt als die bei Anwendung von absolutem Alkohol erhaltenen; noch weniger gefärbt sind die mit 85 procentigem Alkohol erhaltenen Krystalle. — Setzt man zu einer concentrirten Auflösung von sulfocarbamins. Ammoniak allmälig Salzsäure, so setzen sich bisweilen farblose nadelförmige Krystalle von Sulfocarbaminsäure ab. Diefs findet stets statt, wenn die Auflösung ein wenig gekühlt wird (von 0 bis 10°). Die *Sulfocarbaminsäure* (1) $ЄH_3NS_2$ ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether; die Lösung reagirt sauer. Die Säure ist wenig stabil; die alkoholische Lösung setzt allmälig *farblose* Krystalle von sulfocarbamins. Ammoniak ab; beim Erhitzen wird Schwefelkohlenstoff frei und es bildet sich sogleich (in Alkohol unlösliches) sulfocarbamins. Ammoniak :

$$2\,ЄH_3NS_2 = ЄH_2(NH_4)NS_2 + ЄS_2.$$

Beim Erhitzen der wässerigen Lösung findet dasselbe statt; beim Eindampfen bildet sich viel Schwefelcyanammonium :

$$ЄH_2(NH_4)NS_2 = ЄNS\,.\,NH_4 + H_2S.$$

Das *sulfocarbamins. Acetonin* (2) ist sehr geeignet zur Darstellung von Acetoninsalzen. Beim Auflösen in Wasser, Fällen mit HgCl, Einleiten von Schwefelwasserstoff ins Filtrat, Filtriren, Eindampfen, Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol und Verdunsten der Auflösung erhält man grofse Krystalle von salzs. Acetonin. Das schwefels. und phosphors. Salz krystallisiren weniger leicht. Beim Eindampfen der wässerigen Lösung von sulfocarbamins. Acetonin bleibt kein rhodanwasserstoffs. Acetonin zurück. Auch essigs. Acetonin ist wenig beständig und zersetzt sich beim Eindampfen. — Das *sulfocarbamins.*

(1) Jahresber. f. 1849, 350. — (2) Jahresber. f. 1867, 398. Daselbst (Zeile 18 von oben) soll stehen „in Wasser auflösliches" (statt „unauflösliches").

Sulfocarbaminsäure.

Diäthyliden (Carbothialdin) (1), $\mathrm{CH_2(NC_4H_8)NS_2}$ erhält man leicht beim Schütteln einer alkoholischen Auflösung von Aldehyd mit sulfocarbamins. Ammoniak nach der Gleichung :

$$\mathrm{CH_2(NH_4)NS_2 + 2\,C_2H_4O = CH_2(NC_4H_8)NS_2 + 2\,H_2O},$$

wie es auch umgekehrt beim Erhitzen mit Wasser wieder in Aldehyd und sulfocarbamins. Ammoniak zerfällt. Auch eine wässerige Lösung von sulfocarbamins. Ammoniak und Aldehyd giebt Carbothialdin. Eben so erhält man Carbothialdin beim Schütteln einer alkoholischen Auflösung von Aldehyd mit sulfokohlens. Ammoniak, indem diefs hierbei zuerst in sulfocarbamins. Ammoniak übergeht. Das Salz ist löslich in Salzsäure, beim Stehen setzt sich ein farbloser Körper ab (2); eben so bei Schwefelsäure, nicht bei Essigsäure. Die salzs. Lösung wird durch Platinchlorid gelb gefällt; der Niederschlag ist jedoch unbeständig. — Zur Darstellung des *sulfocarbamins. Diamylidens* $\mathrm{CH_2(NC_{10}H_{20})NS_2}$ wird eine alkoholische Lösung von Valeral mit sulfocarbamins. Ammoniak geschüttelt, die Lösung filtrirt und in Wasser gegossen. Das farblose voluminöse Präcipitat wird mit Wasser gewaschen, abgeprefst und im Vacuum getrocknet. Es bildet eine glänzende krystallinische Masse und giebt mit Eisenchlorid erhitzt die Rhodanreaction, wie auch das Carbothialdin. — Das *sulfocarbamins. Diallyliden* $\mathrm{CH_2(NC_6H_8)NS_2}$ bildet sich bei Einwirkung von sulfocarbamins. Ammoniak auf das rohe Acroleïn, wobei Abkühlung nöthig ist, um Zersetzung zu verhüten. Das sich bildende Salz ist farblos, scheinbar amorph, unlöslich in Wasser und Alkohol. Auch es giebt Rhodanreaction.

Schwefelcyanäthyl.

Nach H. L. Buff (3) liegt der Siedepunkt des *Schwefelcyanäthyls* bei 146° (corr.) und das spec. Gew. desselben

(1) Jahresber. f. 1867, 398. — (2) Vgl. Liebig und Redtenbacher, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 649. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 206.

Schwefelcyanäthyl.

ist bei 0° 1,0330; bei 19° 1,0126; bei 23° 1,0024 und bei 146° 0,87014 bis 0,8694.

Irelan (1) beschreibt die durch Brüning's (2) Versuche bekannte Zersetzung des Schwefelcyanäthyls durch Kalihydrat, sowie die Verwandlung desselben durch Kaliumsulfhydrat in Zweifach-Schwefeläthyl, Cyankalium und Schwefelcyankalium. Bei mehrstündigem Erhitzen mit Wasser auf 160° bilde es ferner unter reichlicher Gas- (namentlich Kohlensäure-) Entwickelung eine ölige Flüssigkeit, wie es scheint Zweifach-Schwefeläthyl. (Vgl. S. 663.)

L. Henry (3) hat die früher (4) schon kurz erwähnten Verbindungen der Schwefelcyanäther (5) mit Brom- und Jodwasserstoffsäure etwas näher beschrieben, die durch Einleiten der trockenen Gase in die durch Eiswasser abgekühlten Aetherarten erhalten werden. Unter lebhafter Wärmeentwickelung entstehen farblose Krystalle, die in Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich sind, von Wasser aber augenblicklich unter Abscheidung der Schwefelcyanäther zersetzt werden. Die Verbindungen mit Jodwasserstoffsäure bräunen sich sehr rasch an der Luft. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung: $C_2H_5NS + 2 HBr$; $C_5H_{11}NS + 2 HBr$. Die Jodwasserstoffverbindung scheint jedoch $C_2H_5NS + HJ$ zu sein.

Henry rechnet diese Verbindungen zu den sogenannten molecularen. Auch das *Senföl* vereinigt sich mit Bromwasserstoffsäure zu Krystallen, die den obigen Verbindungen ähnlich sich verhalten, aber nur 1 Aeq. Bromwasserstoff enthalten.

Senföle.

A. W. Hofmann (6) macht, anschliefsend an Seine

(1) Chem. Soc. Q. J. VI, 193. — (2) Jahresber. f. 1857, 442. — (3) Instit. 1868, 361. — (4) Jahresber. f. 1867, 379. — (5) Diese Aether wurden durch Erhitzen der Jodide der Alkoholradicale mit Schwefelcyankalium in hermetisch verschlossenen Champagnerflaschen im Wasserbad dargestellt. — (6) Berl. Acad. Ber. 1868, 24, 465; Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 25, 169, 201; Chem. Centr. 1868,

Senföle.

Untersuchung über die Isomeren der Nitrile (1), Mittheilungen über Isomerieen in der Reihe der *Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aether*. — Trockenes Schwefelcyansilber wird viel weniger leicht von den Alkoholjodiden angegriffen, als Cyansilber. Die Mischung färbt sich in Folge von Jodsilberbildung schnell gelb, allein es bedarf einer längeren Digestion im Wasserbade, ehe die Reaction sich vollendet. Wird das Product destillirt, so gehen die gewöhnlichen Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aether von Cahours (2) über. Es wurden so die entsprechenden Aethyl- und Amyläther erhalten (3). — Analog der Darstellung des *Phenylsenföls* [Sulfocyanphenyl (4)] und *Naphtylsenföls* [Sulfocyannaphtyl (5)], lassen sich auch die übrigen entsprechenden Verbindungen erhalten. — Eine alkoholische Lösung von Aethylamin erwärmt sich auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff (6), und aus der neutral gewordenen Flüssigkeit krystallisiren, sofern die Aethylaminlösung hinreichend concentrirt war, sechsseitige Tafeln von äthylsulfocarbamins. Aethylamin :

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N\right) + CS_2 = \left.\begin{matrix}(CS)(C_2H_5)HN\\(C_2H_5 . H_2N)H\end{matrix}\right\}S.$$

Die Krystalle schmelzen bei 103° und sublimiren bei gelindem Erwärmen theilweise ohne Zersetzung. Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Mit Natronlauge liefert es unter Aethylaminentwickelung das Natriumsalz

212, 593; 1869, 32; Zeitschr. Chem. 1868, 686; J. pr. Chem. CIV, 257; Compt. rend. LXVI, 132; LXVII, 925, 976; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 254; XVII, 67; Bull. soc. chim. [2] IX, 478. — (1) Jahresber. f. 1867, 361. — (2) Ann. Chem. Pharm. LXI, 91. — (3) Die Angabe Schlagdenhauffen's (Jahresber. f. 1858, 87), wonach bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aethylamin Schwefelwasserstoff und Sulfocyanäthyl sich bilden soll, beruht auf Irrthum. Es konnte weder Schwefelcyanäthyl noch Aethylsenföl auf diese Weise erhalten werden, sondern wurde nur Schwefelwasserstoff und Diäthylsulfocarbamid beobachtet. — (4) Jahresber. f. 1858, 349. — (5) Jahresber. f. 1858, 350, Anmerk. — (6) Jahresber. f. 1859, 379.

Senföle. der Aethylsulfocarbaminsäure. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich die Säure in klaren, auf der Oberfläche schwimmenden Oeltropfen aus, die nach einiger Zeit zu fettigen Krystallen erstarren. Auf Zusatz von mehr Salzsäure lösen sich die Tropfen unter Entwickelung von Schwefelkohlenstoff auf, es bleibt nur salzs. Aethylamin in Lösung. — Beim Erhitzen des äthylsulfocarbamins. Aethylamins im Wasserbad entweichen Ströme von Schwefelwasserstoff. Noch leichter erfolgt die Abscheidung des Gases durch Erhitzen der alkoholischen Lösung unter Druck auf 110 oder 120°. Beim Verdampfen hinterbleibt als ölartiges, leicht zu Krystallen erstarrendes Liquidum *Diäthylsulfocarbamid* :

$$\left.\begin{matrix}(CS)(C_2H_5)HN \\ (C_2H_5 . H_2N)H\end{matrix}\right\}S = H_2S + \left.\begin{matrix}CS \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Die Krystalle schmelzen bei 77°, lösen sich ebenfalls in Alkohol, sind jedoch in Wasser viel weniger löslich, als die vorige Verbindung. Salzsäure löst sie auf; die Lösung liefert mit Platinchlorid einen hellgelben Niederschlag.

Aethylsenföl. Wird das Diäthylsulfocarbamid mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, so entwickelt sich schon bei gelindem Erwärmen ein Dampf von stechendem Senfölgeruch, der sich zu einer gelben Flüssigkeit verdichtet, welche Hofmann als *Aethylsenföl* bezeichnet :

$$\left.\begin{matrix}CS \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}CS \\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N.$$

Wasserfreie Salzsäure wirkt wie die Phosphorsäure. Bei der Rectification wird die gelbe Flüssigkeit farblos und zeigt bei 134° einen constanten Siedepunkt (das isomere Sulfocyanäthyl siedet bei 147°); sie hat ein dem des Wassers nahezu gleiches spec. Gew. (1); die Dampfdichtebe-

(1) Nach H. L. Buff (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 206) ist das spec. Gewicht bei 0° 1,0191; bei 21°,4 0,9975; bei 22° 0,9972; 133°,2 0,8791 bis 0,8735; der corrigirte Siedepunkt 133°,2.

Aethylsenföl.

stimmung im Dampfe des bei 185° siedenden Anilins ergab auf Wasserstoff bezogen 43,75 (berechnet 43,5), auf Luft bezogen 3,03 (berechnet 3,02) (die gleichzeitige Bestimmung der Dampfdichte des Sulfocyanäthyls, im Wasserdampf vorgenommen, ergab 42,84, beziehungsweise 2,98). Mit der Haut in Berührung gebracht erzeugt das Aethylsenföl einen brennenden Schmerz, sein Geruch ist stechend und reizt zu Thränen. Mit Ammoniak erstarrt es zu einer Krystallmasse von Aethylsulfocarbamid :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{CS} \\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\mathrm{N} + \mathrm{NH_3} = \left.\begin{matrix}\mathrm{CS} \\ \mathrm{(C_2H_5)_2} \\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N_2},$$

welches wie das Thiosinnamin der Allyl- und Phenylreihe schwach basische Eigenschaften hat, sich in Salzsäure löst und mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag liefert. Die Krystalle schmelzen bei 89°, sie lösen sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Wasser. Mit Aethylamin bildet das Aethylsenföl wieder Diäthylsulfocarbamid. Auch die Verbindungen mit Methylamin, *Methyläthylsulfocarbamid*, und mit Anilin, *Aethylphenylsulfocarbamid*, wurden dargestellt. Die erstere Verbindung bildet schöne, in Wasser, Alkohol und Salzsäure lösliche Krystalle, die bei 54° schmelzen. Die letztere Verbindung krystallisirt äufserst leicht, schmilzt bei 145°, während der aus Phenylsenföl und Aethylamin gebildete Harnstoff bei 97° schmilzt. Auch im Verhalten zu ihren Lösungsmitteln und besonders zu Salzsäure sind beide durchaus verschieden. — Diefs Verfahren ist ganz allgemein anwendbar; für die Reihe der Fettkörper ist folgendes kürzere Verfahren zu empfehlen, wie es für Aethylsenföl näher beschrieben wird. — Freie Aethylsulfocarbaminsäure zersetzt sich in ihre Componenten :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{(CS)(C_2H_5)N\,.\,H} \\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{S} = \left.\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5} \\ \mathrm{H_2}\end{matrix}\right\}\mathrm{N} + \mathrm{CS_2};$$

die Metallsalze jedoch, besonders in Gegenwart eines Ueberschusses von Metalllösung, zersetzen sich ohne Schwierigkeit in Aethylsenföl und Schwefelmetall :

Senföle.

$$(CS)(C_2H_5) \cdot \left.\begin{matrix}H\\M\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}M\\H\end{matrix}\right\}S.$$

Versetzt man z. B. eine Lösung des äthylsulfocarbamins. Aethylamins mit Silbernitrat, so entsteht zuerst ein weifser Niederschlag von äthylsulfocarbamins. Silber, während salpeters. Aethylamin in Lösung geht. Allein schon nach einiger Zeit schwärzt sich der Niederschlag selbst bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, unter Bildung von Schwefelsilber und Aethylsenföl, welch' letzteres beim Sieden reichlich mit den Wasserdämpfen übergeht. Gleichzeitig tritt Schwefelwasserstoff auf in Folge der Zersetzung des Silberhydrosulfids. Man darf hierbei keinen Ueberschufs von Silbernitrat anwenden. Das Aethylsenföl tauscht bei längerem Kochen mit salpeters. Silber seinen Schwefel gegen Sauerstoff aus und es entsteht Cyansäureäther, der sich zuletzt vollständig in Kohlensäure und Aethylamin verwandelt, so dafs man nach längerem Kochen nur salpeters. Aethylamin in Lösung behält. In ähnlicher Weise, wie das Silbersalz, zersetzen sich die meisten Metallsalze der Aethylsulfocarbaminsäure, z. B. das Kupfer- oder Quecksilbersalz. Hofmann bediente sich in der Regel des Quecksilberchlorids. Hier vereinigt sich das salzs. Aethylamin mit dem Ueberschusse von Sublimat zu einer unlöslichen Verbindung, aus der das Aethylamin durch Behandlung mit einem Alkali wieder gewonnen werden kann. Es ist zwecklos, reines Aethylamin zu dieser Darstellung zu verwenden; ganz gut eignet sich das rohe Gemenge von tertiärer, secundärer und primärer Aethylbase und Ammoniak, das erhalten wird, wenn man alkoholisches Ammoniak mit Jodäthyl längere Zeit stehen läfst und die gebildeten Jodide mit einem Alkali destillirt. Diäthylamin verwandelt sich, wie eigens nachgewiesen wurde, eben so leicht in Aethylsenföl, als das Aethylamin. Schwefelkohlenstoff wirkt, zumal in alkoholischer Lösung, unter starker Wärmeentwickelung auf das Diäthylamin ein; es bildet sich diäthylsulfocarbamins. Diäthylamin, welches, mit

Senföle.

einem Metallsalze zerlegt, in diäthylsulfocarbamins. Metall und Diäthylaminsalz übergeht. Beim Sieden liefert ersteres Aethylsenföl und ein Mercaptid :

$$\left.\begin{matrix}(\Theta S)(\Theta_2H_5)N(\Theta_2H_5)\\ M\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta S\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ M\end{matrix}\right\}S.$$

Hat man mit Quecksilberchlorid gearbeitet, so löst sich der nach dem Abdestilliren des Senföls bleibende Rückstand weder in siedendem Wasser, noch in siedendem Alkohol auf, was Quecksilbermercaptid thun müfste; das Quecksilbermercaptid bildet, wie durch Versuche erhärtet wurde, mit Quecksilberchlorid eine in siedendem Wasser und Alkohol unlösliche Verbindung. Das Triäthylamin geht zwar mit Schwefelkohlenstoff gleichfalls eine Verbindung ein, jedoch läfst sich daraus kein Senföl erhalten. Die Gegenwart von Ammoniak ist mehr vortheilhaft, als hinderlich. — Auch die Quecksilbersalze greifen das Aethylsenföl an, doch viel weniger leicht und rasch, als Silbernitrat. Trotzdem vermeide man einen grofsen Ueberschufs von Sublimat und wende für je 2 Mol. Jodäthyl 1 Mol. Quecksilberchlorid an. Es wurden so zwischen 60 und 70 pC. der nach dem Jodäthyl berechneten Menge Aethylsenföl erhalten.

Methylsenföl.

Das *Methylsenföl* $\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta S\end{matrix}\right\}N$ wurde sowohl durch Ueberführung des methylsulfocarbamins. Methylamins in Dimethylsulfocarbamid, als nach der zweiten Methode dargestellt. Es siedet bei 119°, schmilzt bei 34° und erstarrt bei 26°. Es erstarrte nach der Destillation mit Wasserdampf zu einer prachtvollen Krystallmasse. Die Dampfdichtebestimmung (im Anilindampf) ergab 34,82 auf Wasserstoff bezogen (berechnet 36,5), oder 2,42 auf Luft bezogen (berechnet 2,53).

Amylsenföl.

Wird das *Amylsenföl* nach der ersten Methode dargestellt, so erfolgt der Uebergang des amylsulfocarbamins. Amylamins (1) in Diamylsulfocarbamid und die Verwand-

(1) Jahresber. f. 1859, 379.

Amylsenföl. lung des letzteren in Amylsenföl etwas schwieriger, als bei den Aethyl- und Methylverbindungen. Bei Anwendung der zweiten Methode läfst man zweckmäfsig, statt die Verbindung ohne Weiteres durch Kochen des in verdünnter Alkohollösung erzeugten Quecksilberniederschlags abzudestilliren, die entwickelten Dämpfe längere Zeit in die siedende Mischung zurückfliefsen. Nach vollendeter Reaction wird das Schwefelquecksilber abfiltrirt, das Amylsenföl mit Wasser gefällt, gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schliefslich durch Destillation gereinigt. Das Amylsenföl $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_5H_{11}} \\ \mathrm{CS}\end{matrix}\right\}N$ ist eine bei 183 bis 184° siedende Flüssigkeit (1); der Geruch desselben ist demjenigen der Methyl- und Aethylverbindung analog, aber weniger entschieden. Die Dampfdichtebestimmung (im Anilindampf) ergab 63,42, resp. 4,40 (berechnet 64,5, resp. 4,48).

Tolylsenföl. Die Senföle der aromatischen Reihe lassen sich nach dem zweiten Verfahren nicht darstellen. Das Ditolylsulfocarbamid (2) entwickelte, mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt, aromatische Dämpfe, die sich zu einem gelben, bald krystallinisch erstarrenden Oele verdichten. Eine Beimischung von etwas Ditolylsulfocarbamid läfst sich durch Umkrystallisiren aus Aether, worin das Tolylsenföl aufserordentlich löslich ist, ohne Schwierigkeit entfernen. Man erhält so das *Tolylsenföl* $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_7H_7} \\ \mathrm{CS}\end{matrix}\right\}N$ leicht in weifsen, centimeterlangen Nadeln, die täuschend den Geruch des Anisöls besitzen. Sie sind auch in Alkohol leicht löslich, nur wenig in Wasser. Das Tolylsenföl siedet bei 237°, schmilzt bei 26° und erstarrt bei 22°. Durch Erwärmen mit Toluidin entsteht *Ditolylsulfocarbamid*; mit Ammoniak bildet sich

(1) Nach H. L. Buff (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 206) ist das spec. Gewicht bei 0° 0,9575; bei 17° 0,9419; bei 182° 0,7875; der Siedepunkt ist 182° (corrigirt). — (2) Jahresber. f. 1863, 427.

geschwefelter *Monotolylharnstoff*, mit Anilin ein geschwefelter *Phenyltolylharnstoff*, der sich leicht in schönen Krystallen erhalten läfst.

Benzylsenföl.

Löst man *Benzylamin* in Schwefelkohlenstoff, so entsteht eine weifse krystallinische Verbindung. Diese liefert, da das Benzylamin den Ammoniakrest in der Methylgruppe enthält, direct mit Alkohol und Quecksilberchlorid bei der Destillation *Benzylsenföl*, das sich auf Zusatz von Wasser zum Destillat in klaren schweren Tropfen abscheidet. Das *Benzylsenföl* $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\CS\end{matrix}\right\}N$, isomer mit Tolylsenföl, siedet bei ungefähr 243° und besitzt in auffallendem Grade den Geruch der Brunnenkresse. — Auch das *Menaphtylamin* (S. 640) liefert, mit Schwefelkohlenstoff und Quecksilberchlorid behandelt, ein Senföl. — Alle diese Verbindungen verhalten sich, besonders den Ammoniaken gegenüber, wie Aethyl- und Allylsenföl.

Von den Harnstoffen wurden noch die Methyl- und Amylsulfocarbamide und die Methylamyl- und Amyltolylsulfocarbamide dargestellt, welche sämmtlich ausgezeichnet krystallisiren.

Constitution der Senföle.

Die Constitution der Körper dieser Reihe, sowie die der entsprechenden Schwefelcyanüre ergiebt sich durch folgende Betrachtung. Beide Körper (hier der Methylreihe) entstammen zuletzt dem Methylalkohol, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak unter Abscheidung von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Schwefelwasserstoff :

$$CH_4O + CS_2 + H_3N = H_2O + H_2S + C_2H_3NS.$$

Die Natur der gebildeten Verbindung hängt blofs von der Reihenfolge der einzelnen Processe ab : bei dem Methylsenföl haben wir :

$$1)\quad CH_4O + H_3N = H_2O + \left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$$

$$2)\quad \left.\begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\right\}N + CS_2 = H_2S + \left.\begin{matrix}CH_3\\CS\end{matrix}\right\}N,$$

beim Schwefelcyanmethyl :

$$1)\qquad CS_2 + NH_3 = H_2S + \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S$$

$$2)\qquad \left.\begin{matrix}CN\\H\end{matrix}\right\}S + CH_4O = H_2O + \left.\begin{matrix}CN\\CH_3\end{matrix}\right\}S.$$

Reactionen der Senföle.

Diese Betrachtungen werden durch folgende Reactionen unterstützt. Wird eine alkoholische Lösung von Aethylsenföl mit Zink und Salzsäure versetzt, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff in allmälig abnehmender Menge mehrere Tage lang, jedoch keine Kohlensäure, während sich die Flüssigkeit mit weifsen Nadeln füllt. Wird die Flüssigkeit destillirt, so geht dieser Körper, *Methylsulfaldehyd* CH_2S, mit den Wasser- und Alkoholdämpfen über und sammelt sich, zu Krystallen verdichtet, auf dem Wasser der Vorlage. Auch im Rückstand scheidet sich beim Erkalten ein Theil dieser Verbindung aus. Versetzt man die zinkchloridhaltige Flüssigkeit nach dem Abfiltriren der Krystalle mit starker Natronlauge, bis das Anfangs gefällte Zinkoxyd sich wieder gelöst hat, so erscheint auf Zusatz von Alkohol auf der Oberfläche eine Schicht von Aethyl- und Methyläthylamin. Wir haben also die Hauptzersetzung nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + 2\,HH = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CH_2S$$

und untergeordnet :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + 3\,HH = \left.\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N + H_2S.$$

Auch bei gleicher Behandlung des isomeren *Schwefelcyanäthyls* entwickelt sich Schwefelwasserstoff ohne Kohlensäure, doch ist derselbe reichlich gemengt mit Cyanwasserstoff, Mercaptan, Aethylsulfid und Grubengas, denen durch Destillation noch etwas Aethylbisulfid beigesellt wird. Der Rückstand liefert mit Natronlauge erhitzt Ammoniak und Methylamin. Wir haben also die Zersetzungsgleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}S + HH = CNH + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$$

und secundär :

$$2\left(\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}S\Big) + 8\,HH = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}S + 2\,NH_3 + 2\,CH_4 + H_2S.$$

Reactionen der Senföle.

Die Cyanwasserstoffsäure verwandelt sich theilweise in Methylamin : $CNH + 2\,HH = \begin{matrix}CH_3\\H_2\end{matrix}\Big\}N$. Die Einwirkung des Wasserstoffs auf das *Allylsenföl* geht analog der auf Aethylsenföl vor sich, entgegen den Behauptungen Oeser's (1). Wir erhalten Allylamin und Methylsulfaldehyd nach der Gleichung :

$$\begin{matrix}C_3H_5\\CS\end{matrix}\Big\}N + 2\,HH = \begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\Big\}N + CH_2S,$$

dagegen secundär neben Schwefelwasserstoff kein Methylallylamin, sondern Allylamin und Sumpfgas :

$$\begin{matrix}C_3H_5\\CS\end{matrix}\Big\}N + 4\,HH = \begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\Big\}N + CH_4 + H_2S.$$

Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelcyanwasserstoffsäure (Zink, Salzsäure und Schwefelcyankalium) ging die Zersetzung nach beiden Richtungen vorwärts :

$$\begin{matrix}H\\CS\end{matrix}\Big\}N + 2\,HH = H_3N + CH_2S;$$

$$\begin{matrix}H\\CN\end{matrix}\Big\}S + HH = CNH + H_2S.$$

Die Cyanwasserstoffsäure tritt hierbei jedoch nur als Methylamin auf. — Mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre 8 bis 10 Stunden auf 200° erhitzt, zerfällt das Aethylsenföl in Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff :

$$\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\Big\}N + H_2O = \begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\Big\}N + CSO$$

und

$$CSO + H_2O = CO_2 + H_2S.$$

Dieselbe Zersetzung erfolgt, wenn statt des Wassers concentrirte Salzsäure angewandt wird, nur ist sie bereits nach einstündigem Erhitzen auf 100° beendigt. — Auf Schwefel-

(1) Jahresber. f. 1865, 405.

Reactionen der Senföle.

cyanäthyl wirkt Wasser selbst bei hohen Temperaturen nur äufserst langsam ein. Selbst nach mehrtägiger Digestion bei 200° waren noch erhebliche Mengen unzersetzt geblieben. Leichter erfolgt auch hier die Zersetzung in Gegenwart concentrirter Salzsäure. Die Producte sind Schwefeläthyl, Ammoniak, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}S + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S + CNOH$$

$$CNOH + H_2O = NH_3 + CO_2$$

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S\right) = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S + H_2S.$$

Das *Allylsenföl* zerfällt unter dem Einflufs des Wassers in hoher Temperatur, zumal bei Gegenwart von Salzsäure nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + 2\,H_2O = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CO_2 + H_2S.$$

Aufserdem vollendet sich noch ein anderer Procefs, es entsteht neben dem Allylamin eine zweite flüssige äufserst hochsiedende Base, die ein amorphes Platinsalz bildet. Sie bleibt als ölige, mit den Wasserdämpfen nicht überzutreibende Schicht zurück, wenn man das Product der Einwirkung der Salzsäure auf Allylsenföl mit Natronlauge destillirt. — Verdünnte Schwefelsäure wirkt auf *Aethylsenföl* wie Wasser und Salzsäure. Mit concentrirter Schwefelsäure dagegen vermischt es sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und nach einigen Minuten erfolgt äufserst lebhafte Entwickelung von Sulfokohlenoxyd, die sich bei äufserer Erwärmung bis zu explosiver Heftigkeit steigern kann. Der Rückstand enthält schwefels. Aethylamin :

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CSO.$$

Erst bei Berührung mit Wasser, zumal in Gegenwart eines Alkali's, verwandelt sich das Sulfokohlenoxyd in Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. — Auch auf Schwefelcyanäthyl wirkt verdünnte Schwefelsäure nur langsam ein; von

concentrirter wird es energisch angegriffen, es entwickelt sich unter lebhafter Wärmeentwickelung Kohlensäure und schweflige Säure. Bei der Destillation der mit Wasser vermischten Flüssigkeit gehen schwefelhaltige ätherische Producte über; der stark gebräunte Rückstand entwickelt auf Zusatz von Kalkhydrat Ammoniak in reichlicher Menge. Die Reaction verläuft also in ähnlicher Weise, wie bei Einwirkung des Wassers oder der Salzsäure; auch hier wird die Aethylgruppe an Schwefel gebunden ausgeschieden (Vgl. S. 574).

Reactionen der Senföle.

Die Einwirkung der Schwefelsäure auf das *Allylsenföl* ist der auf Aethylsenföl analog:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\\ \Theta S\end{matrix}\right\}N + H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}N + \Theta S\Theta.$$

Diese Methode ist sehr zur Darstellung des Allylamins zu empfehlen. Aus dem Allylamin wurde *Allylformonitril* von furchtbarem Geruch dargestellt, dasselbe auch in Senföl zurückverwandelt. — Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenyl- und Tolylsenföl bildet sich Sulfokohlenoxyd und die Aminsulfosäure:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ \Theta S\end{matrix}\right\}N + H_2S\Theta_4 = \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}NS\Theta_3 + \Theta S\Theta.$$

Endlich verwandeln sich auch das Phenylsulfocarbamid und seine Homologen und Analogen genau in demselben Sinne:

$$\left.\begin{matrix}(\Theta_6H_5)_2\\ \Theta S\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\,H_2S\Theta_4 = 2\left(\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}NS\Theta_3\right) + H_2\Theta + \Theta S\Theta.$$

Bei Gegenwart eines Ueberschusses von Schwefelsäure wirkt das ausgeschiedene Wassermolecul auf das Sulfokohlenoxyd nicht ein. — Bei Einwirkung der Salpetersäure auf das Aethylsenföl bilden sich Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelsäure, während das Schwefelcyanäthyl hierbei nach Muspratt (1) *Aethylsulfosäure* $\Theta_2H_5S\Theta_3H$ liefert. Wie das Aethylsenföl verhalten sich auch die Homologen und

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 673, 687.

das Allylsenföl. — Unter dem Einflufs von Natrium zerfällt das Schwefelcyanäthyl glatt in Cyan und Aethylbisulfid :

$$2\left(\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\Big\}S\right) + Na_2 = 2\,CNNa + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}S_2.$$

Thiosinnamin.

R. L. Maly (1) hat Seine Untersuchungen (2) über *Thiosinnamin* fortgesetzt. — Wird eine alkoholische Lösung von Thiosinnamin mit Jodlösung versetzt, so lange noch Entfärbung eintritt, so giebt die eingedampfte Flüssigkeit eine reiche Krystallisation von *Thiosinnamindijodid* (3) $C_4H_8N_2S \,.\, J_2$, das durch Waschen mit Aether von überschüssigem Jod befreit und aus Alkohol umkrystallisirt wird. Es bildet spröde, glänzende, fast farblose Krystallgruppen von hohem specifischem Gewicht. Es schmilzt nicht unverändert, sondern giebt stets eine dunkelbraune Flüssigkeit; bei stärkerem Erhitzen entweichen reichliche violette Dämpfe, später nach Allylverbindungen riechende Körper und es hinterbleibt etwas leicht verbrennliche aschefreie Kohle. Es löst sich in Wasser und Alkohol und krystallisirt namentlich gut aus letzterem. In Aether löst es sich nicht. Es beginnt bei 90° zu schmelzen; die vollständige Verflüssigung tritt erst in höherer Temperatur ein. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, entwickelt es Jodwasserstoff und färbt sich die Flüssigkeit violett. Concentrirte Salpetersäure wirkt heftig ein und scheidet Jod ab. Die wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Jodsilber, der alles Jod enthält; frisch gefälltes Chlorsilber wird unter der wässerigen Lösung des Thiosinnamindijodids gelb, wobei genau die Hälfte Jod durch Chlor ersetzt wird. Das Dijodid wurde in Wasser

(1) Wien. Acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 573; J. pr. Chem. CIV, 409; Chem. Centr. 1869, 337; Bull. soc. chim. [2] XII, 66; Zeitschr. Chem. 1869, 258. — (2) Jahresber. f. 1866, 423. — (3) Wie A. Strecker mittheilt (Ann. Chem. Pharm. CL, 134) hat Er diese Verbindung schon im Jahr 1868 untersucht und kurz beschrieben.

Thiosinnamin.

gelöst, mit frisch gefälltem Chlorsilber digerirt und nach 24 stündigem Stehen das Filtrat eingedampft. Der Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, gab aus kleinen farblosen Krystallen bestehende Krystallgruppen von *Thiosinnaminjodochlorid* $C_4H_8N_2S$. JCl. Diefs ist in Wasser und Alkohol löslich, schmilzt zu einer gelblichen Flüssigkeit und zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. — Digerirt man wässeriges Thiosinnamindijodid mit Cyansilber, so färbt sich dieses gelb und das klare Filtrat scheidet beim Abdunsten ein weifsgelbes Pulver aus, das aufser Thionsinnamin noch Jod und Silber enthält, wahrscheinlich Thiosinnaminjodocyanid-Cyansilber. Es löst sich weder in Wasser, noch in Alkohol, Aether oder Ammoniak. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Wärme gelöst, wobei sich etwas Joddampf entwickelt. Trocken erhitzt bläht es sich auf wie eine Pharaoschlange.

Eine wässerige Lösung von Thiosinnamin löst bei längerem Stehen etwas Jodäthyl. Wird je 1 Mol. Jodäthyl und Thiosinnamin in Alkohol gelöst und die Mischung zum Abdunsten hingestellt, so verwandelt sich allmälig Alles in grofse farblose wasserhelle Krystalle von *Thiosinnaminjodäthyl* $C_4H_8N_2S . C_2H_5J$ (1). Es löst sich fast in jedem Verhältnifs in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 72° zu einer wasserhellen Flüssigkeit und giebt bei weiterem Erhitzen allylartig riechende Zersetzungsproducte. Die wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag von Jodsilber, und ist die Flüssigkeit dann jodfrei. — Analog wurde das *Thiosinnaminjodamyl* $C_4H_8N_2S . C_5H_{11}J$ in farblosen zerfliefslichen Krystallen erhalten, nur krystallisirt die Lösung viel schwieriger. Benzoylchlorid und Thiosinnamin scheinen sich zu verbinden; Aethylenchlorid verbindet sich nicht mit Thiosinnamin.

(1) Vgl. Weltzien, Jahresber. f. 1855, 656.

Thiosinnamin.

Leitet man Cyan in eine alkoholische Thiosinnaminlösung, so färbt sich diese langsam röthlich bis braun; stellt man sie, wenn sie stark nach Cyan riecht, bei Seite, so scheidet sich innerhalb 24 Stunden eine grüngelbe, bisweilen braun gefärbte krystallinische Substanz ab. Man filtrirt den Krystallbrei ab, reinigt ihn durch Waschen mit warmem und öfteres Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol. Man erhält so das *Thiosinnamindicyanid* $C_4H_8N_2S.2\,CN$ in mikroscopischen goldgelben Blättchen, mit einem Stich ins Broncefarbige, die sich als längliche, an beiden Enden durch je zwei Flächen abgestutzte Tafeln erweisen. Es ist in kochendem Alkohol ziemlich löslich und scheidet sich beim Erkalten zum gröfsten Theil wieder ab. Von Wasser wird es nicht aufgenommen, sehr wenig von Benzol oder Aether. Die alkoholische Lösung ist gelb gefärbt und wirkt nicht auf Lackmus; mit Silberoxyd digerirt bildet sie kein Cyansilber. Ueber Schwefelsäure oder Chlorcalcium getrocknet verliert die Substanz nichts bei 100°; stärker erhitzt schmilzt sie, zersetzt sich aber dabei zugleich unter Schwarzfärbung, Ausstofsung allylartig riechender Dämpfe und Abscheidung von schwerverbrennlicher Kohle. In Aetzkali tritt leicht Lösung ein und beim Erwärmen Ammoniakentwickelung, unter Bildung einer kaum gelblichen, hellgrün fluorescirenden Lösung. — Das Dicyanid löst sich in verdünnter Schwefelsäure, namentlich beim Erwärmen, leicht auf und aus der lichtgelben Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten *Oxalylthiosinnamin* $C_6H_6N_2SO_2$ in langen dünnen, zu Gruppen oder Büscheln vereinigten citrongelben Nadeln. Die Mutterlauge enthält aufserdem Ammoniumsulfat:

$$C_6H_8N_4S + SH_2O_4 + 2\,H_2O = C_6H_6N_2SO_2 + S(NH_4)_2O_4.$$

Reiner erhält man die Substanz durch Krystallisiren aus Alkohol in glänzenden citrongelben Tafeln. Das Oxalylthiosinnamin löst sich mäfsig in kaltem, leicht in heifsem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Es schmilzt

gelöst, mit frisch [illegible]
24 stündigem Stehen [illegible]
stand, aus Alkohol [illegible]
losen Krystallen [illegible]
[illegible]
Alkohol löslich, [illegible]
und zersetzt sich [illegible]
wässeriges [illegible]
sich dieses [illegible]
dunsten ein weißgelbes [illegible]
amin noch Jod und Silber [illegible]
[illegible]
Wasser, auch in [illegible]
concentrirter [illegible]
wobei sich [illegible]
bläht es sich auf [illegible]

Eine wässerige Lösung [illegible]
längerem Stehen [illegible]
und Thiosinnamin in [illegible]
Abdunsten [illegible]
große farblose [illegible]
[illegible]
Verhältniß in Wasser [illegible] von Oxa-
[illegible] minöse Nie-
[illegible] ratur unter der
[illegible] das Oxalylthio-
[illegible] $\left\{\begin{array}{l}C_2O_2\\ CO\\ C_3H_5 . H\end{array}\right.$ verwandelt.
[illegible] rwärmung vorgenommen
[illegible] so scheiden sich aus der nun
[illegible] zu Gruppen vereinigte Na-
[illegible] *[illegible]ffsilber* $N_2\left\{\begin{array}{l}C_2O_2\\ CO\\ C_3H_5 . Ag\end{array}\right.$ aus, die sich
[illegible] ser umkrystallisiren lassen. Aber auch

Thiosinnamin.

dieser Körper erleidet ziemlich leicht weitere Spaltung. Hat man nämlich einen grofsen Ueberschufs von Silbernitrat zum Oxalylthiosinnamin gesetzt und gekocht, so scheidet sich aus der vom Schwefelsilber abfiltrirten Flüssigkeit ein weifser schwerer pulveriger Niederschlag von oxals. Silberoxyd ab. Die Flüssigkeit sollte nun *Allylharnstoff* (1) enthalten; als das Filtrat verdunstet wurde, schieden sich bald farblose Prismen ab, die abgeprefst und aus Wasser umkrystallisirt wurden. Sie waren auch in Alkohol löslich und ihr Schmelzpunkt lag bei 141°.

Sulfocarbanilid.

Erhitzt man, nach V. Merz und W. Weith (2), *Sulfocarbanilid* (Diphenylsulfocarbamid) mit Kupfer (3) auf 150 bis 200°, so wird der Schwefel entzogen und man erhält reichliche Mengen eines Condensationsproductes $\mathrm{G_3(NH.G_6H_5)_6}$, nach der Gleichung :

$$3\,\mathrm{GS(NH.G_6H_5)_2} + 6\,\mathrm{Gu} = \begin{cases}\mathrm{G(NH.G_6H_5)_2}\\ \mathrm{G(NH.G_6H_5)_2}\\ \mathrm{G(NH.G_6H_5)_2}\end{cases} + 3\,\mathrm{Gu_2S}.$$

Dieses *Tricarbohexanilid* wird durch verdünnte Salzsäure vom Kupfersulfür getrennt, durch Natronlauge gefällt und durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroïn und wässerigem Weingeist rein erhalten. Es löst sich in 22 Th. absolutem Weingeist von 0°, viel leichter in heifsem. Aus heifser alkoholischer Lösung krystallisirt es in weifsen Nadeln, beim Verdunsten der Lösung in kaltem Alkohol dagegen in farblosen, zolllangen und lebhaft glänzenden Prismen. Es wird selbst von siedendem Wasser nur spurweise gelöst und beim Erkalten wieder in Nadeln abgeschieden.

(1) Vgl. Cahours und Hofmann, Jahresber. f. 1856, 586. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 513 u. 609; Bull. soc. chim. [2] X, 484. — (3) Zu Entschwefelungen sehr geeignetes Kupfer erhält man durch Eintragen von überschüssigem Zink in eine heifse, stark schwefels. Lösung von Kupfervitriol. Die Flüssigkeit bleibt von selbst im Sieden und die Reduction ist selbst bei 10 bis 20 Pfund Vitriol in wenigen Minuten vollendet. Das Kupfer wird schliefslich in einem Strom von Leuchtgas erhitzt.

Sulfocarbanilid.

Das reine Anilid schmilzt bei 143°; kurze Zeit und nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt erstarrt es strahlig-krystallinisch, sonst glasartig. Es ist nicht unzersetzt flüchtig und bei der Destillation steigt die Temperatur ohne Haltpunkte von 240 bis über 360°. Gegen 250° destillirt eine anilinhaltige Flüssigkeit, von 280° an eine gallertartige, zu Glas erstarrende Masse von bittermandelölartigem Geruch, während ein kohliger Rückstand bleibt. Das Hexanilid besitzt stark basische Eigenschaften, fällt in alkoholischer Lösung verschiedene Metallsalze, z. B. Eisenoxyd- und Kupfersalze, nicht aber Bleisalze. Es erhitzt sich stark im Salzsäurestrom und absorbirt gegen 3 Mol. Säure, von denen jedoch bei 100° nur 2 zurückgehalten werden. — Das *Tricarbohexanilid-Dihydrochlorat,* $C_3(NH . C_6H_5)_6 . 2 HCl + 2 H_2O$, verliert selbst bei 200° noch keine Salzsäure, krystallisirt in weifsen Schuppen, löst sich nicht leicht in Wasser (wasserfrei gedacht: in 51 Th. Wasser von 0°), noch weniger in Salzsäure, sehr leicht in Weingeist. Es reagirt schwach alkalisch und verliert sein Wasser bei 100°. Platinchlorid fällt aus der heifsen Lösung orangegelbe glänzende Blättchen des *Platindoppelsalzes* $C_3(NH . C_6H_5)_6 . 2 HCl . PtCl_4$, die zur Lösung gegen 1100 Th. Wasser von 0° erfordern. — *Tricarbohexanilid-Dinitrat,* $C_3(NHC_6H_5)_6 . 2 NO_3H$, wird beim Vermischen einer heifsen alkoholischen Lösung mit Salpetersäure in perlmutterglänzenden Blättchen abgeschieden. Reagirt deutlich alkalisch und löst sich in 300 Th. Wasser von 0°. — Das *Tricarbohexanilid-Disulfat* $C_3(NH . C_6H_5)_6 . 2 SO_4H_2$ krystallisirt aus heifser schwefelsäurehaltiger Lösung in farblosen breiten Nadeln von stark saurer Reaction. — Das *Diacetat,* bei 80° gleich $C_3(NH . C_6H_5)_6 . 2 C_2H_4O_2$, bildet kleine, wasserhelle, glasglänzende Prismen, die bei circa 130° alle Säure verlieren. Das *Dioxalat* $C_3(NH . C_6H_5) . 2 C_2O_4H_2$ reagirt sauer und bildet perlmutterglänzende, farblose bis weifse, nur wenig lösliche Blättchen.

Sulfocarbtoluid.

Durch Zusammenschmelzen von Sulfocarbtoluid und Kupfer erhält man das *Tricarbohexatoluid*, $C_3(NH.C_7H_7)_6$. Es krystallisirt aus Alkohol, vorzüglich aber aus Ligroïn in langen, büschelförmig gruppirten, theïnähnlichen Nadeln; mitunter entstehen wasserhelle kurze dicke Prismen, die jedoch beim Umkrystallisiren in die Nadeln übergehen. Es löst sich in 13,5 Th. Alkohol von 0°, viel leichter in heifsem Alkohol, Ligroïn oder Aether. Gegen Wasser verhält es sich wie das entsprechende Anilid. Es schmilzt bei 123°, erstarrt zur wasserhellen glasartigen Masse und hinterläfst bei der Destillation viel kohligen Rückstand. Alkoholische Lösungen reagiren stark alkalisch und fällen u. a. Eisenoxyd-, Kupfer- und auch Bleisalze. — Die Hexatoluidsalze krystallisiren sehr gut, sind aber weit weniger löslich als die Hexanilidsalze. Hexatoluid absorbirt etwas mehr als 2 Mol. Salzsäuregas, verliert aber den Ueberschufs bei 100°. Das *Dihydrochlorat* $C_3(NH.C_7H_7)_6 . 2HCl + 2H_2O$ krystallisirt aus kaltem Alkohol beim Verdunsten in grofsen wasserhellen Prismen, aus heifsem Wasser in mehr tafelförmigen Krystallen. Von Weingeist wird es ausnehmend leicht gelöst, weniger leicht von heifsem Wasser und erst von 170 Th. Wasser von 0°. Die Lösungen sind schwach alkalisch. Beim Vermischen einer heifsen Lösung mit Platinchlorid wird das *Platindoppelsalz* $C_3(NH.C_7H_7)_6 . 2HCl . PtCl_4$ in feinen gelben bis orangefarbenen Prismen abgeschieden. Löst sich wenig in heifsem Wasser und erst in 2200 Th. Wasser von 0°. — Das *Dinitrat* $C_3.(NH.C_7H_7)_6 . 2NO_3H$ wird aus der Lösung der Base in Weingeist in weifsen Nadeln, aus siedendem Wasser in farblosen Prismen erhalten. Verlangt gegen 1400 Th. Wasser von 0° zur Lösung. — Das *Sulfat* $C_3(NH.C_7H_7)_6 . SO_4H_2$ schiefst aus heifsem Wasser in farblosen, lebhaft glänzenden irisirenden Blättchen an, reagirt neutral und ist ziemlich schwer löslich in Wasser.

Der Schwefel im Sulfocarbanilid läfst sich auch durch Halogene, z. B. durch Chlor mittelst Chlorblei ersetzen. —

Sulfocarbanilid.

Entschwefelung mit Kupfer wurde noch bei verschiedenen Verbindungen beobachtet. So wird selbst *Schwefelkohlenstoff* durch Kupfer bei 200° zwar langsam, bei 250° aber energisch zersetzt. Auf Kupferchlorür wirkt Schwefelkohlenstoff bei 250° kaum ein, auf Kupferjodür selbst bei 300° in keiner Weise.

Setzt man zu Sulfocarbanilid in warmer alkoholischer Lösung Zink und Salzsäure, so entweicht bald reichlich Schwefelwasserstoff und man erhält (nach 2 bis 3 Tagen) *Anilin* nach der Gleichung :

$$CS(NH \cdot C_6H_5)_2 + 8 H = 2 NH_2 \cdot C_6H_5 + CH_4 + H_2S.$$

Analog erhält man aus dem Sulfocarbtoluid, doch langsamer, *Toluidin*. — Rhodanwasserstoff wird durch Zink und verdünnte Schwefelsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff und *Methylamin* zersetzt :

$$CNSH + 6 H = NH_2 \cdot CH_3 + H_2S.$$

Die Einwirkung geht äufserst langsam vor sich und es mufs von Zeit zu Zeit vom Zinkvitriol abgegossen werden.

Sulfocarbanilid und Sulfocarbtoluid werden von mäfsig verdünnter Salzsäure bei 160 bis 170° völlig zersetzt. Es entstehen hierbei Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und salzs. Anilin, resp. Toluidin. Zugleich wurden, besonders bei Sulfocarbanilid, geringe Mengen einer festen, in Nadeln krystallisirenden Base erhalten. — Tricarbohexanilid wird von wässeriger Salzsäure bei 160° kaum, dagegen vollständig bei 6 bis 8 stündigem Erhitzen auf 200 bis 220° in Anilinhydrochlorat und Kohlenoxyd zersetzt. Wie im nächsten Jahresbericht genauer mitzutheilen ist, hat sich durch weitere Versuche von Merz und Weith (1) das sogenannte Tricarbohexanilid als *Triphenylguanidin* $C_{19}H_{17}N_3$ und das Tricarbohexatoluid als *Tritolylguanidin* $C_{22}H_{23}N_3$ herausgestellt.

(1) Zeitschr. Chem. 1869, 583.

Phenylsulfocarbamid.

H. Schiff (1) stellte das *Phenylsulfocarbamid* durch Erhitzen von Schwefelcyanammonium mit Anilin dar. Er erhielt so farblose Nadeln $C_7H_8N_2S$, die die Eigenschaften des Phenylsulfocarbamids $CS\begin{cases}NH_2\\NH.C_6H_5\end{cases}$ und nicht die des Anilinsulfocyanats $S\begin{cases}CN\\NH_3.C_6H_5\end{cases}$ zeigen. Mit Eisenchlorid erwärmt liefert es Phenylharnstoff nach der Gleichung :

$$C_7H_8N_2S + Fe_2Cl_6 + H_2O = C_7H_8N_2O + Fe_2Cl_4 + 2\,HCl + S.$$

Organische Basen. Hydroxylamin.

Der ausführlichen Abhandlung von W. Lossen (2) über die Reductionsproducte des Salpetersäureäthers entnehmen wir Folgendes. Zur Darstellung des Salpetersäureäthers (3) giebt Er folgende Vorschrift : 400 Grm. reine Salpetersäure von 1,4 spec. Gew., welche vorher mit salpeters. Harnstoff (15 Grm. auf 1 Liter) bis zum lebhaften Kochen erhitzt und dann wieder abgekühlt wurde, werden mit 300 Grm. käuflichem absolutem Alkohol gemischt, der Mischung 100 Grm. salpeters. Harnstoff zugesetzt und aus einer tubulirten Retorte destillirt. Sobald etwa die Hälfte bis $^2/_3$ abdestillirt sind, läfst man durch einen im Tubulus befestigten Scheidetrichter, der wieder eine frisch bereitete Mischung von 400 Grm. Salpetersäure und 200 Grm. Alkohol enthält, diefs Gemisch in dem Mafse in die Retorte tropfen, als deren Inhalt abdestillirt. Füllt man den Trichter immer wieder mit frisch bereiteter Mischung, so erhält man leicht in einem Tage mehrere Pfund Salpetersäureäther. Man kann auch über Nacht

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 338. — (2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 220; Zeitschr. Chem. 1868, 399; Chem. Centr. 1869, 353; Bull. soc. chim. [2] X, 406. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1865, 157.

Hydroxylamin.

stehen lassen. Die 100 Grm. salpeters. Harnstoff reichen für 10 bis 15 Pfund Aether aus, allmälig jedoch wird er verbraucht, und wenn man nicht nach einigen Tagen neue Mengen zusetzt, so wird der Inhalt der Retorte unter lebhafter Bildung von rothen Dämpfen und Zerstörung des Harnstoffs zersetzt. Der Salpetersäureäther wird nach dem Waschen mit Wasser direct verwendet. — Zur Reduction des Salpetersäureäthers werden mehrere grofse Kolben mit je 120 Grm. Salpetersäureäther, 400 Grm. granulirtem Zinn, 800 bis 1000 CC. reiner käuflicher Salzsäure von 1,19 spec. Gew. und deren dreifachem Volum Wasser beschickt. Bald tritt von selbst Reaction ein, die man nur zuweilen durch Umschütteln befördert und ohne äufsere Erwärmung sich vollenden läfst. Der Inhalt sämmtlicher Kolben wird dann zusammengegossen, mit mindestens dem gleichen Volum Wasser verdünnt, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat Anfangs über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbad eingedampft. Zuerst krystallisirt Salmiak oder eine Verbindung von Salmiak mit Chlorzinn, die bei gröfseren Quantitäten am Besten entfernt werden. Bei weiterem Eindampfen erhält man ein Gemenge von Salmiak und salzs. Hydroxylamin; die letzten Mutterlaugen enthalten die kohlenstoffhaltigen Producte neben entstandenen Metallchloriden, die selbst bei Anwendung reiner käuflicher Salzsäure erhalten werden. Am Besten rührt man die nach möglichst weitem Eindampfen erhaltene Salzmasse von Salmiak und salzs. Hydroxylamin mit möglichst wenig kaltem absolutem Alkohol an, läfst die Mutterlauge abtropfen und verdrängt die letzten Reste derselben durch absoluten Alkohol. Das Gemisch von Salmiak und salzs. Hydroxylamin wird dann mit absolutem Alkohol zur Lösung des Hydroxylaminsalzes ausgekocht, die filtrirte Lösung noch heifs mit Platinchlorid zur Abscheidung des Salmiaks versetzt und filtrirt; das salzs. Hydroxylamin wird durch Platinchlorid nicht gefällt und krystallisirt aus dem Filtrat entweder direct beim Erkalten,

Hydroxylamin.

oder nach einigem Eindampfen. Die erste Krystallisation ist fast ganz rein, die späteren müssen umkrystallisirt werden. — Zur Gewinnung der kohlenstoffhaltigen Körper wurde die Mutterlauge von salzs. Hydroxylamin und Salmiak, sowie die Mutterlauge des Filtrats vom Platinsalmiak, mit Wasser stark verdünnt, mäfsig erwärmt und durch kohlens. Natron die schweren Metalle ausgefällt. Das Filtrat von dem Niederschlag wurde mit Salzsäure schwach angesäuert, wieder eingeengt, das mit harzartigen Verunreinigungen auskrystallisirende Kochsalz entfernt, die auf dem Wasserbad ganz eingedampfte Flüssigkeit mit absolutem Alkohol ausgezogen, eingedampft und nochmals ausgezogen. Aus dem durch Verdampfen dieser Lösung erhaltenen Syrup schieden sich bei monatelangem Stehen nur wenige Krystalle aus, die sich als salzs. Hydroxylamin erwiesen. Die Hauptmenge löste sich leicht wieder in absolutem Alkohol, Aether schied hieraus wieder nur einen Syrup und wenige Kryställchen von Hydroxylaminsalz aus. Der Syrup wurde daher in Wasser gelöst und mit einer der darin enthaltenen Salzsäure äquivalenten Menge Schwefelsäure eingedampft. Auch das Sulfat war syrupartig und löste sich zum gröfsten Theil in absolutem Alkohol. Die Lösung wurde mit der berechneten Menge Oxalsäure versetzt, die Schwefelsäure mit Barythydrat ausgefällt, das Filtrat abgedampft und mit etwas absolutem Alkohol vermischt. Beim Erkalten und Stehen setzten sich Krystallmassen ab, die nach einigen Tagen herausgenommen, mit absolutem Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst, filtrirt, eingedampft und aus kochendem, fast absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Krystalle sind ein Gemisch verschiedener Oxalate. Aus der Mutterlauge wurden durch Eindampfen unter Zusatz von etwas Oxalsäure neue Krystallrinden erhalten, schliefslich blieb jedoch noch immer ein unkrystallisirbarer Syrup. — Bezüglich des Hydroxylamins und seiner Salze ist zur früheren Abhandlung Folgendes nachzutragen. Es ist noch unbestimmt, ob Hydro-

Hydroxylamin.

xylamin oder Hydroxylammoniumhydrat darstellbar sind; Lösungen des Hydroxylamins sind dagegen leicht zu erhalten. Alle Salze zersetzen sich in höherer Temperatur unter stürmischer Gasentwickelung; alle Salze sind krystallwasserfrei. Das *salzs. Hydroxylamin* $NH_3Θ.HCl$ krystallisirt aus heifs gesättigter alkoholischer Lösung in langen Spiefsen oder Prismen, aus wässeriger Lösung dagegen in tafelförmigen Krystallen; kleine aber gut ausgebildete Krystalle bilden sich beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in absolutem Alkohol. Nach v. Lang's Messungen ist das Krystallsystem *monoklinisch*; a : b : c = 1,0058 : 1 : 0,6626, der Achsenwinkel ac = 102°44′.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht unter starker Temperaturerniedrigung löslich, und bildet, wie auch andere Hydroxylaminsalze, sehr leicht übersättigte Lösungen. Ganz trocken wird es von absolutem Alkohol ziemlich schwer gelöst, durch Aether aus dieser Lösung ausgefällt. Es schmilzt bei circa 151° und zersetzt sich dann plötzlich. — Das *schwefels. Hydroxylamin* $(NH_3Θ)_2.SΘ_4H_2$ krystallisirt nach der Bestimmung von v. Lang in monoklinischen Formen, für welche a : b : c = 1,0883 : 1 : 0,7321 und der Achsenwinkel ac = 108°14′ ist.

Es schmilzt und zersetzt sich bei etwa 170°. Aus dem Sulfat werden die meisten anderen Salze durch doppelte Umsetzung dargestellt. Das *salpeters. Hydroxylamin* $NH_3Θ.NΘ_3H$ ist eine Flüssigkeit von ölartiger Consistenz, erstarrt bei — 10° zu einer weifsen Krystallmasse, die schon bei der Temperatur eines geheizten Zimmers wieder flüssig wird. Es ist leicht löslich in Wasser und absolutem Alkohol, zersetzt sich schon auf dem Wasserbad allmälig, bei höherer Temperatur unter plötzlicher, sehr stürmischer Entwickelung rother Dämpfe. Das *phosphors. Hydroxylamin* $(NH_3Θ)_3.PΘ_4H_3$ ist in kaltem Wasser schwer löslich, wird daher auch durch Vermischen der Lösungen von neutralem Natriumphosphat und salzs. oder schwefels. Hydroxylamin erhalten. Es bildet oft federähnliche Kry-

Hydroxylamin. stallaggregate, oder kleine und trübe Krystalle. Beim Abdampfen der Lösungen, selbst beim Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur, scheint sich ein Theil des Hydroxylamins zu verflüchtigen und man erhält einen syrupartigen Rückstand. Das *essigs. Hydroxylamin* $NH_3\Theta . \mathrm{G}_2H_4\Theta_2$ ist ein Syrup, der durch Zumischung von wenig absolutem Alkohol und Durchrühren zu einem Krystallbrei erstarrt. Es kann leicht in gut ausgebildeten Prismen aus seiner Lösung in heifsem absolutem Alkohol erhalten werden, wenn man durch einen ungelösten oder die in Lösung gelegten Krystall die Krystallbildung einleitet. Das *oxals. Hydroxylamin* $(NH_3\Theta)_2 . \mathrm{G}_2H_2\Theta_4$ ist in Alkohol unlöslich, in kaltem Wasser schwer löslich, krystallisirt aus heifs gesättigter Lösung in meist trüben flachen Prismen; klare Krystalle erhält man bei langsamem Verdunsten kalter Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur. Die Krystalle gehören dem *triklinischen* System an.

Das *weins. Hydroxylamin* $(NH_3\Theta)_2 . \mathrm{G}_4H_6\Theta_6$ bildete eine faserige Krystallmasse, die sich schwierig in Weingeist löste, indem sie vorher unter demselben schmolz. Beim Erkalten schied sich ein Theil in Oeltropfen ab, die allmälig erstarrten; ein anderer Theil krystallisirte in dünnen perlmutterglänzenden Blättchen. Das *pikrins. Hydroxylamin* $NH_3\Theta . \mathrm{G}_6H_3(N\Theta_2)_3\Theta$ ist in Wasser und Alkohol mit tief gelbrother Farbe leicht löslich und scheidet sich in goldgelben kugeligen Aggregaten von faseriger Structur ab. Es ist auch in Aether und Benzol etwas löslich und krystallisirt daraus in Nadeln. — Die aus *Blausäure* und Hydroxylamin erhaltene Base (Hydrocyanhydroxylamin?) verbindet sich mit Säuren zu gut krystallisirenden Salzen. *Cyans. Kali* setzt sich mit Hydroxylaminsalzen unter lebhafter Erwärmung um; unter den Umsetzungsproducten hat Dresler *Hydroxylharnstoff* $N_2H_4\mathrm{G}\Theta_2$ gefunden, der indessen schwierig zu erhalten ist. — Die Lösung des Hydroxylamins ist geruchlos, reagirt alkalisch; alkoholische Lösungen reizen die Haut schmerzhaft und röthen sie. Bei

Hydroxylamin.

der Destillation der wässerigen Lösung geht ein Theil der Base unzersetzt mit den Wasserdämpfen über, ein anderer wird unter Bildung von Ammoniak zersetzt. Die Lösung des Hydroxylamins fällt nicht die Lösungen der Baryum-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumsalze; sie erzeugt in den Lösungen von Zinksulfat, Nickelsulfat, Bleiacetat, Eisenchlorid, Alaun und Chromalaun Niederschläge, die im Ueberschuſs des Hydroxylamins unlöslich sind; der in Kobaltlösungen entstehende schmutzig-pfirsichfarbene Niederschlag löst sich dagegen im Ueberschuſs wenigstens theilweise wieder auf. Diesen Salzen gegenüber verhält sich also das Hydroxylamin einfach als stärkere Base. — Setzt man Hydroxylaminlösung zu einer wässerigen Lösung von Kupfervitriol, so entsteht ein grasgrüner Niederschlag, der bei weiterem Zusatz leicht schmutzig-kupferfarben wird. Ein Ueberschuſs von Hydroxylaminlösung löst den Niederschlag zu einer vollkommen farblosen Flüssigkeit. Diese scheidet bei Luftzutritt an der Oberfläche einen braungrünen Niederschlag aus, der sich beim Umschütteln oder ganz gelindem Erwärmen löst, so lange überschüssiges Hydroxylamin vorhanden ist. Beim Erhitzen tritt Gasentwickelung ein. Setzt man zur farblosen Lösung einen Tropfen Kalilauge oder Barytwasser, so fällt ein orangegelber Niederschlag. Ammoniakalische Kupferlösung wird durch Hydroxylamin entfärbt; der gelbe Niederschlag wird jedoch hierin schwieriger erhalten. — Quecksilberchlorid wird durch Hydroxylaminlösung erst zu Quecksilberchlorür, hierauf zu metallischem Quecksilber reducirt. Silberlösung giebt damit einen schwarzen Niederschlag, der unter heftiger Gasentwickelung zu Silber wird. — Neutrales chroms. Kali wird in der Kälte nicht verändert; beim Erwärmen färbt die Lösung sich dunkel; Zusatz von wenig Schwefelsäure bewirkt lebhafte Gasentwickelung. Wird die Lösung eines Hydroxylaminsalzes mit concentrirter Kali- oder Natronlauge übersättigt, so zersetzt sie sich nach den Gleichungen :

Hydroxylamin.

1) $3\,NH_3O = N_2 + NH_3 + 3\,H_2O.$

2) $4\,NH_3O = N_2O + 2\,NH_3 + 3\,H_2O.$

Ein sehr scharfes Reagens zur Nachweisung des Hydroxylamins ist Kali- oder Natronlauge, die mit etwas Kupferlösung versetzt ist; jede Spur eines Hydroxylaminsalzes erzeugt sofort den gelben Kupferoxydulniederschlag.

Die weitere Trennung der oben erwähnten Oxalate der kohlenstoffhaltigen Basen geschah durch Umkrystallisiren aus Wasser und mechanisches Auslesen der verschiedenen Krystalle. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung krystallisirten zuerst sternförmig vereinigte Prismen, gemischt mit gröſseren rhombischen wasserhaltigen Tafeln; die letzten Mutterlaugen geben ein in dünnen Blättchen anschieſsendes, in Wasser sehr leicht lösliches Salz, welches wie die rhombischen Tafeln nicht untersucht werden konnte.

Die sternförmig vereinigten Prismen haben die Zusammensetzung $C_4H_{11}NO, C_2H_2O_4$, sind also das saure Oxalat der Base $C_4H_{11}NO$. In absolutem Alkohol löst sich das Salz beim Kochen schwierig und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln. In Wasser löst sich das Salz leicht und krystallisirt in glänzenden linealförmigen Prismen, die stets sternförmig vereinigt sind. Bei 100 bis 110° erfährt dasselbe, wie die folgenden Salze, keinen Gewichtsverlust; in höherer Temperatur schmilzt es und zersetzt sich ohne Schwärzung unter Entwickelung ammoniakalisch riechender Dämpfe. — Das neutrale *Oxalat* $(C_4H_{11}NO)_2 . C_2H_2O_4$, aus dem vorigen durch Ausfällen der Hälfte der Säure mit Kalkmilch zu erhalten, krystallisirt aus Wasser in gröſseren, anscheinend schief rhombischen Prismen. — Das *Sulfat* $(C_4H_{11}NO)_2 . SO_4H_2$, durch Zerlegung des vorigen mit Zinksulfat erhalten, wird aus der alkoholischen Lösung mittelst Aether in sehr zarten dünnen Krystallblättchen gefällt. Es ist in kaltem absolutem Alkohol schwierig, beim Erwärmen leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten wieder in dünnen Blättchen. — Ein *Phosphat* $(C_4H_{11}NO)_2 . PO_4H_3$

Hydroxylamin.

wurde durch Zerlegung des Oxalats mit Kalkmilch und Zusatz von Phosphorsäure erhalten. Die abgedampfte Lösung erstarrte über Schwefelsäure zu einer Krystallmasse, in der Prismen zu erkennen waren. In fast absolutem Alkohol löste sich das Salz beim Kochen nur sehr schwierig und krystallisirte beim Erkalten in sehr voluminösen Nadeln. — Durch Zerlegung des Sulfats mit Chlorbaryum wurde das Chlorhydrat als Syrup erhalten, der nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Er löste sich in absolutem Alkohol und wurde durch Aether hieraus wieder syrupartig gefällt. Setzt man zu einer alkoholischen Lösung eine alkoholisch-ätherische Platinlösung, so entstehen nur in concentrirter Lösung allmälig Krystalle des *Chloroplatinats* $(\Theta_4H_{11}N\Theta . HCl)_2 . PtCl_4$; verdünntere Lösungen liefern beim Verdunsten kreuzweise verwachsene orangegelbe Blättchen, die sich leicht in warmem absolutem Alkohol lösen, eben so in Wasser, aus welchem sie beim freiwilligen Verdunsten in stumpf zugeschärften Prismen krystallisiren. — Versetzt man die Lösung eines Salzes der Base $\Theta_4H_{11}N\Theta$ mit Kalilauge, so scheidet sich die freigewordene Base nicht aus der Lösung ab; schüttelt man die übersättigte Lösung mit Aether, so nimmt dieser die Base auf und hinterläfst sie beim Verdunsten über Schwefelsäure als zähflüssigen, stark alkalisch reagirenden, mild schmeckenden Syrup, der sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Mit Wasserdämpfen ist die Base flüchtig, aber nur schwierig. Die wässerige Lösung der Base fällt aus den Lösungen von Eisenchlorid, Bleiacetat, Chromalaun und Kobaltnitrat im Ueberschufs unlösliche Niederschläge. In der Lösung von Kupfervitriol entsteht ein blauweifser, im Ueberschufs mit blauvioletter Farbe löslicher Niederschlag; die blaue Lösung ändert sich nicht beim Erhitzen, auch nicht wenn etwas Kalilauge zugesetzt wird. In Quecksilberchlorid entsteht zunächst ein Niederschlag, der sich in einem Ueberschufs der Base wieder auflöst; kocht man die klare Lösung, so fällt ein sehr dicker flockiger

Hydroxylamin.

Niederschlag; kocht man die Lösung mit Kalilauge, so findet Reduction des Quecksilbers statt. Ganz dasselbe findet in einer Lösung von salpeters. Silber statt. Die hier beschriebene Base $C_4H_{11}NO$ ist wahrscheinlich Aethoxyläthylamin, das neben Hydroxylamin unter vorheriger Bildung von Aethoxylamin entsteht :

Salpeters. Aether — Aethoxylamin

$$N\begin{cases}O_2\\OC_2H_5\end{cases} + 3\,H_2 = N\begin{cases}H_2\\OC_2H_5\end{cases} + 2\,H_2O$$

Aethoxylamin — Hydroxylamin — Aethoxyläthylamin

$$2\,N\begin{cases}H_2\\OC_2H_5\end{cases} = N\begin{cases}H_2\\OH\end{cases} + N\begin{cases}H\\C_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}.$$

Ein Theil des Hydroxylamins scheint sich jedoch auch direct zu bilden :

$$N\begin{cases}O_2\\OC_2H_5\end{cases} + H_2O = N\begin{cases}O_2\\OH\end{cases} + C_2H_6O$$

$$N\begin{cases}O_2\\OH\end{cases} + 3\,H_2 = N\begin{cases}H_2\\OH\end{cases} + 2\,H_2O;$$

wie auch schliefslich noch nachgewiesen wurde, dafs aus Salpetersäure mit Zinn und Salzsäure Hydroxylamin sich bilden kann.

Methylamin.

E. Linnemann (1) wendet zur Ueberführung der Cyanwasserstoffsäure in Methylamin nach dem Verfahren von Mendius (2) folgenden Apparat an. Eine grofse Flasche, welche seitwärts am Boden und oben einen Tubulus hat, wird fast ganz mit granulirtem Zink gefüllt und der untere Tubulus mit einem Heber verbunden, welcher bis auf den Boden einer anderen etwas höher stehenden Flasche reicht. Letztere enthält auf 5000 Grm. Wasser 1000 Grm. Schwefelsäure und 100 Grm. wasserfreier Blausäure. Der Zuflufs dieses Gemenges zu dem Zink wird durch einen Hahn so geregelt, dafs sich die erste Flasche

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 38. — (2) Jahresber. f. 1862, 324.

nur allmälig mit Flüssigkeit anfüllt und die Temperatur 30° nicht übersteigt. Im Uebrigen verfuhr Linnemann wie Mendius und erhielt 19 pC. der Blausäure an salzs. Methylamin.

Methylamin.

Durch Zersetzen desselben mit salpetrigs. Silber in der früher beschriebenen (1) Weise erhielt Er *Methylalkohol* als eine bei 66 bis 66°,5 (bei 0,734 M. Druck) siedende Flüssigkeit von schwach alkoholartigem Geruch; ihr spec. Gew. betrug 0,8574 bei 21°.

Aethylamin.

A. Siersch (2) hat, um Verbindungen aus der Methylreihe in die Aethylreihe überzuführen, den Methylalkohol successiv in Methylcyanid, Aethylamin und dieses in Alkohol übergeführt. Das *Methylcyanid* (Acetonitril) wurde durch Erhitzen einer Mischung von methylätherschwefels. Kali und Cyankalium dargestellt und nach der Reinigung mit Salpetersäure, sowie mit Chlorcalcium, als eine bei 77 bis 78° siedende Flüssigkeit erhalten. (Vgl. S. 630.)

Seine Umwandlung in Aethylamin durch Behandlung mit Salzsäure und Zink geht nur langsam vor sich und am Besten wendet man hierbei den von Linnemann (S. 680) beschriebenen Apparat an. Siersch erhielt 17 pC. des Nitrils als Aethylamin wieder.

Das salzs. Aethylamin wurde durch Behandlung mit salpetrigs. Silber (3) in Alkohol übergeführt. Der so gewonnene Alkohol kochte nach dem Entwässern zwischen 70°,5 und 76°, und es zeigte sich, daſs er ein Gemenge von *Methyl-* und *Aethylalkohol* war. Er gab nach der Ueberführung in Jodide ein Gemenge von *Methyljodid* und *Aethyljodid*, welche sich durch fractionirte Destillation trennen lieſsen. Mit Chromsäure oxydirt lieferte er *Ameisensäure* und *Essigsäure*. Da das salzs. Aethylamin getrocknet worden war und also keinen Methylalkohol enthalten konnte,

(1) Jahresber. f. 1867, 585. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 42. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1867, 585.

so vermuthet Siersch, dafs dasselbe bei der Umsetzung mit salpeters. Silber Methylalkohol regenerirt habe und verspricht Wiederholung der Versuche in gröfserem Mafsstabe, um diese Verhältnisse aufzuhellen.

Isopropylamin.

A. Siersch erhielt ein Gemenge von Isopropylamin und Diisopropylamin bei der Destillation des rohen isopropylcyanidhaltigen Isobuttersäurenitrils (1), aus Jodisopropyl und Cyankalium, mit Salzsäure. Die aus dem salmiakfreien Salz abgeschiedenen Basen wurden durch fractionirte Destillation in das bei 31°,5 siedende *Isopropylamin* und in das bei 83°,5 siedende *Diisopropylamin* zerlegt. *Isopropylamin* G_3H_9N ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ammoniakalischem, etwas an Häringslake erinnerndem Geruch, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar; siedet bei 31°,5 (743 MM. Druck) und hat bei 18° ein spec. Gew. von 0,690. Das *salzs. Isopropylamin* ist ein sehr zerfliefsliches, in kleinen Nadeln krystallisirendes Salz. Das *Platindoppelsalz* bildet schöne goldglänzende Schüppchen, in Wasser und Alkohol schwer löslich.

Diisopropylamin.

Das *Diisopropylamin* $G_6H_{15}N$ ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit von 83°,5 bis 84° Siedepunkt (743 MM. Druck), von 0,722 spec. Gew. bei 22°, in Wasser schwer löslich, leicht brennbar und hat einen laugenhaften Geschmack und ammoniakalischen Geruch. Das salzs. Diisopropylamin krystallisirt in zerfliefslichen kleinen Nadeln, die Platinverbindung in schönen rothgelben Tafeln, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aetheralkohol schwer löslich sind.

Pyridin.

E. Th. Chapman und M. H. Smith (2) glauben das *Pyridin* künstlich, nach der Gleichung :

$$\underset{\text{Salpeters. Amyl}}{G_5H_{11}.NO_2} = \underset{\text{Pyridin}}{G_5H_5N} + 3\,H_2O,$$

dargestellt zu haben.

(1) Siehe S. 487. — (2) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 329.

Zu seiner Darstellung bringt man am Zweckmäſsigsten in einen Kolben mit sehr langem Hals 2 bis 3 Grm. wasserfreie Phosphorsäure mit 1½ bis 2 Grm. salpeters. Amyl. Das Gemisch wird sorgfältig zu einer dünnen Schicht in dem gut gekühlten Kolben ausgebreitet. Ein in Eiswasser getauchtes Tuch wird um den Hals des Kolbens gewickelt und der Bauch desselben während einiger Minuten in das Wasserbad getaucht, bis Einwirkung bemerkbar wird. Der Kolben wird dann in der Luft hin und her bewegt und zum Schluſs wieder einige Minuten ins Wasserbad getaucht. Dieſs Verfahren wird mit neuen Mengen in reinen Kolben wiederholt. Der Inhalt wird in Wasser gelöst und mit überschüssigem Kali destillirt. Das alkalische Destillat, das stark nach Pyridin riecht, wird mit Schwefelsäure angesäuert und zum Austreiben von Spuren neutraler öliger Substanzen gekocht. Es wird im Wasserbad beträchtlich eingedampft und zuletzt werden Stücke Kali zugesetzt. Die ölige Schicht an der Oberfläche ist dann Pyridin, welches an seinem Geruch und durch die Chlorbestimmung im salzs. Salz desselben erkannt wurde. Man erhält nur wenig Pyridin; hauptsächlich bilden sich dunkel gefärbte neutrale oder schwach alkalische Substanzen in groſser Menge.

Pyridin.

A. W. Hofmannn (1) fand bei Wiederholung Seiner früheren Versuche (2) über die Bildung des *Guanidins* aus Chlorpikrin, daſs man es mit Leichtigkeit erhält, wenn man Chlorpikrin mit einer starken alkoholischen Ammoniaklösung in einem Autoclaven mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Das erhaltene Salzgemenge wird mit absolutem Alkohol erschöpft, wobei Salmiak zurückbleibt, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand noch zweimal in

Guanidin.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 145; Berl. Acad. Ber. 1868, 461; Chem. Centr. 1868, 491; J. pr. Chem. CIV, 241; Bull. soc. chim. [2] XI, 152. — (2) Jahresber. f. 1866, 419.

Guanidin. gleicher Weise mit Alkohol behandelt. — Das Guanidin ist durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit welcher es schön krystallisirbare Verbindungen bildet. Das in Wasser schwer lösliche *salpeters. Guanidin* $CH_5N_3 . NO_3H$ fällt als Krystallpulver, wenn concentrirte Lösungen vom salzs. Salz und Salpeter vermischt werden. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser werden großblätterige Krystalle erhalten, die ohne Zersetzung schmelzen. Versetzt man eine Lösung derselben mit Silbernitrat, so entsteht eine in Nadeln krystallisirende Verbindung von Guanidin mit *salpeters. Silber*, $CH_5N_3 . NO_3Ag$. Das *Golddoppelsalz* $CH_5N_3 . HCl . AuCl_3$, welches in prachtvollen tiefgelben, oft mehr als centimeterlangen Nadeln anschiefst, wenn man mäfsig concentrirte Lösungen von salzs. Guanidin mit Goldchlorid vermischt, ist anwendbar, um selbst kleine Mengen Guanidin in Flüssigkeiten nachzuweisen. Indefs geben auch andere der Guanidingruppe angehörige oder nahe stehende Basen schön krystallisirte Golddoppelsalze. Das Kreatin z. B. bildet eine ebenfalls in Nadeln krystallisirende Goldverbindung, die indessen viel löslicher ist. — Trockenes salzs. Guanidin löst sich mit Leichtigkeit bei geringem Erwärmen in *Anilin* auf; erhitzt man zum Sieden so entweichen Ströme von Ammoniak. Läfst man zuletzt erkalten, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer weifsen Krystallmasse, der Wasser salzs. Anilin entzieht. Wird der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst, so scheiden sich beim Erkalten prachtvolle Krystallnadeln eines indifferenten, weder in Säuren, noch Alkalien löslichen Körpers $CH_3(C_6H_5)_2N_3$, der dem *Melanilin* (1) isomer ist. — Bei der Einwirkung von *Toluidin* auf salzs. Guanidin wurde ebenfalls ein vollkommen indifferenter weifser krystallinischer Körper erhalten, der wahrscheinlich dem Metoluidin (2) isomer ist. — Eine Angesichts dieser Isomerieen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 419. — (2) Jahresber. f. 1850, 442.

angestellte vergleichende Untersuchung der bei verschiedenen Reactionen gewonnenen Diphenylharnstoffe erwies, dafs sie alle vollkommen identisch sind.

Guanidin.

E. Erlenmeyer (1) theilt vorläufig mit, dafs Er durch Einleiten von Chlorcyan in weingeistiges Ammoniak und darauf folgendes Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° eine „erhebliche Menge" von *Guanidin* erhalten habe.

Kreatin.

E. Erlenmeyer (2) entwickelt die nach Seiner Ansicht wahrscheinlichsten Constitutionsformeln des Kreatins, Kreatinins, Glycocyamins und Glycocyamidins. Sie stimmen im Wesentlichen mit den auch sonst (3) gegebenen Structurformeln überein und lassen sich am Einfachsten in folgender Weise darstellen :

Glycocyamin

$$C\begin{cases}NH\\NH_2\\NH.CH_2.CO.OH\end{cases}$$

Glycocyamidin

$$C\begin{cases}NH\\NH\\NH\end{cases}\!\!>C_2H_2O$$

Kreatin

$$C\begin{cases}NH\\NH_2\\N.CH_3.CH_2.CO.OH\end{cases}$$

Kreatinin

$$C\begin{cases}NH\\NH\\NCH_3\end{cases}\!\!>C_2H_2O.$$

Die von A. Strecker (4) ausgesprochene Vermuthung, dafs das *Kreatin* durch Vereinigung von Methylglycocoll und Cyanamid erhalten werden könne, ähnlich wie Er das Glycocyamin durch Verbindung von Glycocoll und Cyanamid darstellte, hat jetzt J. Volhard (5) als richtig bewiesen. Methylglycocoll (Sarkosin) wurde in weingeistiger Lösung mit Cyanamid einige Stunden der

(1) In der sub. (2) angeführten Abhandlung. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 258; Chem. Centr. 1868, 490 und nochmals 689; Bull. soc. chim. [2] X, 411; zum Theil auch J. pr. Chem. CVI, 63. — (3) Vgl. Strecker's Lehrb. der organ. Chem., fünfte Aufl., S. 586 u. 588. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1861, 526. — (5) Aus den Sitzungsber. der Münchener Acad. 1868, Bd. II, 472 in Chem. Centr. 1869, 364; Zeitschr. Chem. 1869, 318; Bull. soc. chim. [2] XII, 264.

Kreatin. Temperatur des siedenden Wassers ausgesetzt, worauf beim Erkalten schwach gelbliche Krystallnadeln sich abschieden, die aus kochendem Wasser (unter Zusatz von Thierkohle) umkrystallisirt, farblose und glänzende Krystalle gaben, die in Zusammensetzung und Eigenschaften vollkommen mit dem natürlichen Kreatin übereinstimmten. Sarkosin und Cyanamid geben auch Kreatin, wenn beide in wässeriger Lösung eingedampft oder stehen gelassen werden, wobei sich jedoch ein unkrystallinischer Körper beimengt. Stets ist aber die Ausbeute (1) an Kreatin gering (aus 20 Grm. Sarkosin und 10 Grm. Cyanamid erhielt Volhard nur 4 Grm. Kreatin).

Harnstoff. Nach J. Williams (2) ist das *cyans. Blei* viel geeigneter zur Darstellung von Harnstoff, als das Kalisalz. — Zur Darstellung von cyans. Blei wendet Er zunächst das schon von Clemm (3) beschriebene Verfahren durch Erhitzen von rohem Cyankalium mit Mennige an. Das erkaltete und fein gepulverte Product wird mit kaltem Wasser ausgezogen und zu der filtrirten Lösung salpeters. Baryt gesetzt, wodurch kohlens. Baryt gefällt wird. Die Mutterlauge liefert auf Zusatz von salpeters. Blei reines *cyans. Blei*, welches gewaschen und getrocknet aufbewahrt werden kann. Es ist sehr beständig. — Zur Darstellung von Harnstoff braucht man nur äquivalente Mengen des Bleisalzes und schwefels. Ammoniaks mit hinreichend Wasser bei mäfsiger Wärme zu digeriren, darauf zu filtriren und einzudampfen. — Die zusammengesetzten Harnstoffe werden erhalten, wenn man das schwefels. Ammoniak durch die schwefels. Salze anderer Basen ersetzt.

(1) Wenn man eine gesättigte wässerige Sarkosinlösung mit der nöthigen Menge Cyanamid und wenigen Tropfen Ammoniak versetzt und kalt stehen läfst, erhält man eine reichliche Ausbeute an Kreatin. *A. S.* — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 68; Chem. Centr. 1868, 576; Zeitschr. Chem. 1868, 352; J. pr. Chem. CIV, 255; Bull. soc. chim. [2] IX, 322. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 476.

Harnstoff.

A. Basarow (1) erhielt Harnstoff durch Erhitzen von trockenem carbamins. Ammoniak, das durch Einleiten von Kohlensäure und Ammoniak in wasserfreien Alkohol leicht darzustellen ist, in hermetisch verschlossenen Röhren auf 130 bis 140°. Ebenso lieferte das gewöhnliche Sesquicarbonat beim Erhitzen auf 130 bis 140° ziemlich reichliche Mengen reinen Harnstoffs.

A. Geuther, E. Scheitz und J. E. Marsh (2) untersuchten das Verhalten von Harnstoff und Oxamid gegen verschiedene Reagentien. Ersterer theilt hierbei Seine Ansichten über die Constitution des Oxamids und Harnstoffs mit, hinsichtlich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Formylharnstoff.

Bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Harnstoff entsteht kein Oxamid, sondern der isomere *Formylharnstoff*. — Gleiche Mol. bei 100° getrockneten Harnstoffs und trockener Ameisensäure wurden, da bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung zu bemerken war, im Wasserbad (bei umgekehrtem Kühler) allmälig auf 100° erhitzt, wobei der Harnstoff in Lösung ging; zuletzt wurde über freiem Feuer bis zur beginnenden Gasentwickelung zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit erstarrte beim Erkalten zu einem Brei kleiner weifser Krystalle $G_2H_4N_2O_2$, die in Folge ihrer Schwerlöslichkeit in absolutem Alkohol leicht zu reinigen waren. Die Verbindung löst sich leicht in Wasser, sehr schwer in kaltem, leichter in heifsem absolutem Weingeist. Aus letzterer Lösung krystallisirt sie nach dem Verdunsten unverändert, aus ersterer erhält man sie nicht wieder, indem sie mit dem Wasser in Ameisensäure und Harnstoff zerfällt. Beim Kochen mit Natron-

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 204; Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 142; Chem. Soc. J. [2] VI, 194; Bull. soc. chim. [2] X, 250; Chem. Centr. 1869, 288; J. pr. Chem. CIV, 313. — (2) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. IV, 1; Zeitschr. Chem. 1868, 299; Chem. Centr. 1868, 785; Bull. soc. chim. [2] X, 457.

Formylharnstoff. lauge entwickelt sie Ammoniak unter Bildung von Ameisensäure, in der Kälte nicht. Der Formylharnstoff schmilzt bei 159° unverändert zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder weifs erstarrt. Höher erhitzt zersetzt er sich. Zuerst erscheint Ammoniak, dann Cyanwasserstoff, als Rückstand bleibt Cyanursäure und poröse Kohle. Bei 190° trat aufserdem noch ein ölförmiges Product in sehr geringer Menge auf, das sich in Wasser löste und nach dem Kochen mit kohlens. Natron und Ansäuern mit Schwefelsäure ein saures, Silberlösung reducirendes Destillat gab, also wohl Formamid war. Bei 200° wird der noch zähflüssig erscheinende Rückstand unter Aufschäumen schwarz und zu poröser Kohle. — Aus dampfförmiger *Cyansäure* und Formamid liefs sich Formylharnstoff nicht erhalten; es bildete sich Cyamelid und Blausäure.

Oxamid. Reine Ameisensäure ist bei 100° selbst in Röhren ohne Einwirkung auf *Oxamid*, bei 125° findet Zersetzung statt unter Bildung von Kohlenoxyd, und es verwandelt sich bei allmäliger Steigerung der Temperatur auf 250° (bei öfterem Oeffnen des Rohrs) alles Oxamid in oxals. Ammoniak. Die Ameisensäure zerfällt also in Kohlenoxyd und Wasser, welch' letzteres das Oxamid in oxals. Ammoniak verwandelt. — *Oxamid* und *Essigsäureanhydrid* waren bei 140 bis 160° (in geschlossenen Röhren) ohne Einwirkung aufeinander. — Eben so fand beim Erhitzen von Benzoësäureanhydrid mit Oxamid in offenem Rohr auf 170° keine Reaction statt. Erhitzt man dagegen auf 200° und behandelt die Masse mit Alkohol, so läfst sich in dem Rückstand, welchen die alkoholische Lösung liefert, durch überschüssige Natronlauge nicht in der Kälte, wohl aber beim Kochen Ammoniak frei machen; ein Zeichen, dafs Benzamid entstanden ist. Oxalsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Das bei dieser Temperatur sich bildende Sublimat enthält neben Benzoësäure gleichfalls Benzamid. — Eine früher schon von Toussaint durch Kochen mit überschüssigem

Oxamid und Kupferoxydhydrat erhaltene Verbindung von Oxamid mit Kupferoxyd, 4 $C_2H_4N_2O_2$, 5 CuO, erhält man auch, wenn man zu einer heifsen Oxamidlösung neutrales essigs. Kupferoxyd giefst, oder beim Erwärmen des Gemenges der kalten Lösungen, jedesmal unter Freiwerden von Essigsäure. Das *Oxamid-Kupferoxyd* stellt ein leichtes lockeres, sehr hygroscopisches Pulver dar. Es kann ohne Verlust über 140° erhitzt werden; bei 194° beginnt Zersetzung. Es wird durch stärkere Mineralsäuren zerlegt. Wirken dieselben in der Kälte, so löst sich das Kupferoxyd allein und das Oxamid bleibt zurück. Eben so wirkt concentrirte Essigsäure und concentrirtes Ammoniak; verdünnt sind beide ohne Einwirkung. Oxamid ist ohne Einwirkung auf Silberoxyd, essigs. Silberoxyd, neutrales essigs. Blei, sowie die neutralen essigs. Salze des Eisenoxyduls, Eisenoxyds, Manganoxyduls, Nickeloxyduls, Zinnoxyduls und Quecksilberoxyds. Die Lösung des essigs. Quecksilberoxyduls wird beim Kochen reducirt. Mit basisch-essigs. Blei entsteht ein Niederschlag, der jedoch nur Oxalsäure, kein Oxamid in Verbindung enthält, wohl basisch-oxals. Bleioxyd. — Durch (8tägige) Einwirkung von Zink und Essigsäure (welch' letztere allein ohne Einwirkung ist), wobei der Kolben auf etwa 60° erwärmt und so lange stehen gelassen wurde, als beim Erkalten sich noch Oxamid abschied, erhielten Sie nach Entfernung des Zinks durch Schwefelwasserstoff beim Eindampfen eine strahlig-krystallinische Masse, in Alkohol löslich, die schon in der Kälte mit Natronlauge Ammoniak entwickelte. Sie besafs saure Reaction und stimmte mit dem sauren Ammoniaksalz der Glycolsäure [Heintz (1)] überein, lieferte auch beim Kochen mit Kalkhydrat glycols. Kalk.

Oxamid.

Wird Harnstoff (1 Mgt.) mit Essigsäureanhydrid (2 Mgt.) einige Zeit bis zum Sieden des Anhydrids erhitzt

Acetylharnstoff.

(1) Jahresber. f. 1861, 446.

Acetylharnstoff. und erkalten gelassen, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser *Acetylharnstoff* (1) aus. Nur wenn die Erhitzung längere Zeit fortgesetzt worden ist, enthalten die Krystalle etwas Cyanursäure beigemengt. Die Reaction geht sehr leicht von statten. — Erhitzt man Harnstoff mit Benzoësäureanhydrid (gleiche Mgte) längere Zeit auf 120°, so erhält man eine terpentinartige Masse, die keinen Benzoylharnstoff enthält. Bei längerem Erhitzen auf 140 bis 150° beginnt die Abscheidung kleiner säulenförmiger Krystalle und beim Erkalten krystallisirt die ganze Masse wieder leicht. Wird sie mit kaltem absolutem Alkohol behandelt, so bleibt ein Rückstand von Cyanursäure und *Benzoylharnstoff*, während neben Anhydrid *Benzamid* in Lösung geht. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus ammoniakalischem Wasser entfernt man die Cyanursäure und erhält den Benzoylharnstoff in farblosen nadelförmigen Krystallen. Die Ausbeute ist immer nur gering. — Essigs. Kupferoxyd und Quecksilberoxyd werden durch Harnstofflösung nicht gefällt. — Bei der Behandlung von Harnstoff mit Zink (oder Eisen) und Essigsäure fand keine bemerkliche Reduction statt.

Toluylenharnstoff. E. G. Straufs (2) hat zwei *Toluylenharnstoffe* erhalten; der normale $C_9H_{12}N_4O_2$ bildet sich als Hauptproduct, wenn 1 Mol. gelöstes schwefels. Toluylendiamin allmälig in eine mit Eis abgekühlte Lösung von 2 Mol. cyans. Kali gebracht wird. Unter schwacher Kohlensäureentwickelung scheidet sich nach kurzer Zeit ein weifses Pulver ab. Verdampft man zur Trockne und zieht den Rückstand mit Weingeist aus, so bleibt der Toluylenharnstoff nebst schwefels. Kali zurück und läfst sich durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser rein erhalten. Er bildet glimmerartig

(1) Jahresber. f. 1854, 679. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 157; Chem. Centr. 1869, 542; Zeitschr. Chem. 1869, 256; Bull. soc. chim. [2] XII, 62.

Toluylen-harnstoff.

glänzende Krystallschuppen, die bei 220° schmelzen. In Weingeist ist er fast unlöslich und selbst in kochendem Wasser schwer löslich, noch weniger in der Kälte. In Salzsäure und in Salpetersäure ist er löslich. Leitet man trockenes Salzsäuregas über den Harnstoff, so bindet das Molecul desselben 2 Aeq. Salzsäure. Die weingeistige Lösung enthielt einen krystallinischen Körper, der mit dem früher von Märker dargestellten (aber nicht näher beschriebenen), dem einfach-cyans. Toluylendiamin isomeren Harnstoff $C_8H_{11}N_3O$ identisch zu sein scheint. Die Constitutionsformeln beider Harnstoffe lassen sich in folgender Weise ausdrücken :

$$\begin{matrix} CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH\end{matrix}\right. \\ \qquad\qquad\quad \rangle C_7H_6 \\ CO\left\langle\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}\right. \end{matrix} \quad \text{und} \quad CO\left\langle\begin{matrix}NH_2\\NH-C_7H_6-NH_2.\end{matrix}\right.$$

Condensirte Harnstoffe.

H. Schiff (1) fährt in Seinen Mittheilungen (2) über *condensirte Harnstoffe* fort. — Durch Einwirkung von Aldehyden auf wässerige oder alkoholische Harnstofflösungen entstehen die *Diureïde* $\left.\begin{matrix}CON_2H_3\\CON_2H_3\end{matrix}\right\}C_nH_m$. Sie sind wohlkrystallisirte Verbindungen, unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in Alkohol. Sie beginnen bei ihrer Schmelztemperatur sich zu zersetzen und liefern hierbei gewöhnlich Ammoniak, Cyanursäure und das entsprechende Hydramid oder dessen Derivate :

$$3\left(\left.\begin{matrix}CON_2H_3\\CON_2H_3\end{matrix}\right\}C_nH_m\right) = 2\,C_3H_3N_3O_3 + 4\,NH_3 + N_2(C_nH_m)_3.$$

(1) Compt. rend. LXVII, 454; Zeitschr. Chem. 1868, 593; Chem. Centr. 1869, 622; Bull. soc. chim. [2] XI, 312. — (2) Jahresber. f. 1867, 498.

Condensirte Harnstoffe.

Durch directe Einwirkung der Aldehyde auf gepulverten Harnstoff erhält man die *Triureïde* :

$$\left.\begin{matrix} \mathrm{CON_2H_3} \\ \mathrm{CON_2H_2} \end{matrix}\right\} \mathrm{C_nH_m} \quad \left.\begin{matrix} \mathrm{CON_2H_2} \\ \mathrm{CON_2H_3} \end{matrix}\right\} \mathrm{C_nH_m},$$

deutlich krystallinische Verbindungen, den Diureïden ähnlich. Sie zersetzen sich in höherer Temperatur nach der Gleichung :

$$3\left(\begin{matrix} \mathrm{CON_2H_3} \\ \mathrm{CON_2H_2} \\ \mathrm{CON_2H_3} \end{matrix} \begin{matrix} \}\mathrm{C_nH_m} \\ \\ \}\mathrm{C_nH_m} \end{matrix}\right) = 3\,\mathrm{C_3H_3N_3O_3} + 5\,\mathrm{NH_3} + 2\,\mathrm{N_3(C_nH_m)_3}.$$

In einzelnen Fällen, z. B. bei Bildung des Dibenzotriureïds, ist Anwendung höherer Temperatur (100 bis 120°) nöthig, in diesem Falle wendet man einen kleinen Ueberschufs von Harnstoff an. Stets mufs das Product mit Wasser und mit Aether von etwas überschüssigem Harnstoff oder Aldehyd befreit werden. — Durch Einwirkung überschüssigen Aldehyds bei 120 bis 140° auf die Di- und Triureïde erhält man die höheren Condensationen :

Tetrureïde : $4\,\mathrm{CH_4N_2O} + 3\,\mathrm{C_nH_mO} - 3\,\mathrm{H_2O}$.

Hexureïde : $6\,\mathrm{CH_4N_2O} + 5\,\mathrm{C_nH_mO} - 5\,\mathrm{H_2O}$.

Diese Verbindungen sind in feuchtem Zustand gelatinös, beim Trocknen schrumpfen sie ein. Sie sind etwas löslich in Alkohol und Aether, verlieren jedoch diese Löslichkeit beim Trocknen. — Mit Hülfe des Oenanthols wurden sogar 12 Mol. Harnstoff an einander gebunden :

$$\mathrm{C_{89}H_{189}N_{24}O_{12}} = 12\,\mathrm{CH_4N_2O} + 11\,\mathrm{C_7H_{14}O} - 11\,\mathrm{H_2O}.$$

Bei Darstellung der höher condensirten Harnstoffe kann man andere Aldehyde anwenden, als die zur Darstellung des Di- oder Triureïds dienten. So wurde z. B. ein Benzodiönanthotetrureïd und ein Benzotetrönanthohexureïd dargestellt. — Auch Substitutionsproducte der Aldehyde liefern condensirte Harnstoffe; Nitrobittermandelöl z. B. lieferte das entsprechende Di- und Triureïd in krystallinischem Zustand. — Auch ungesättigte Aldehyde liefern condensirte

Harnstoffe, Acroleïn z. B. Acryldiureïd. Bei längerer Berührung mit siedendem Wasser oder verdünnten Säuren spalten sich die Polyureïde wieder in Harnstoff und Aldehyde. Die hydroxylhaltigen Aldehyde liefern Polyureide mit alkoholischen Eigenschaften, so z. B. Salicylaldehyd.

Glycocoll.

W. Heintz (1) untersuchte die Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocoll- und Diglycolamidsäureverbindungen. — Glycocoll wurde in einer reichlichen Menge Wasser gelöst und die nicht kochende, aber heiſse Lösung mit der äquivalenten Menge feuchten Silberoxyds versetzt. Das Silberoxyd wird durch Glycocoll in der Wärme reducirt; es ist deshalb gut, die Flüssigkeit erst zu filtriren, wenn sie fast erkaltet ist. Dann scheiden sich bei weiterer Abkühlung kleine farblose körnige Krystalle von Glycocollsilber aus. Gleiche Aequivalente Glycocollsilber und Jodäthyl wurden mit absolutem Aether in zugeschmolzenen Glasröhren mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt. Es bildete sich hierbei nicht einfach Jodsilber und Glycocolläther, sondern es haftete am Glase eine groſse Masse fester, kaum krystallinischer, zum gröſsten Theil syrupartiger Substanz. Diese veränderte sich auch auf Zusatz von absolutem Alkohol und erneutes Erhitzen nicht; es bildeten sich nur deutlichere Krystalle. Die von der festen Substanz getrennte alkoholisch-ätherische Lösung hinterläſst beim Erhitzen im Paraffinbade (zuletzt bis 150°) eine kleine Menge einer braunen Flüssigkeit, welche im trockenen Luftstrom überdestillirt werden konnte, deren Untersuchung jedoch kein bestimmtes Resultat ergab. Die von der Aetherlösung abgeschiedene Masse gab — unter Hinterlassung von Glycocoll und Jodsilber — an kochenden absoluten Alkohol eine nicht unbedeutende Menge Substanz ab, die beim Abdestilliren des Alkohols als ein brauner Syrup zurückblieb. Dieser enthielt Jod, das mit Silberoxyd und Wasser ent-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 214; Zeitschr. Chem. 1869, 152.

Glycocoll. fernt wurde. Nach Abscheidung des wenigen gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff, wobei sich Geruch nach Aethylaminen entwickelt, wurde verdunstet und wieder ein gelblicher Syrup erhalten, aus dem sich Krystalle nicht abscheiden liefsen. Kupferoxydhydrat wurde davon leicht zu einer aufserordentlich tiefblauen Flüssigkeit gelöst, woraus beim Verdunsten Krystalle von *Diäthylglycocollkupfer* (1) sich abschieden. (Die krystallisirte Verbindung ist gemäfs der Formel $C_{12}H_{24}CuN_2O_4 + 4 H_2O$ zusammengesetzt.)

Aus dem Product der Einwirkung von Jodäthyl auf Glycocoll (2) konnte Glycocolläther nicht erhalten werden. Eben so wenig gelang diefs aus Glycocoll-Kupfer oder -Blei durch Erhitzen mit Aethyljodid.

Diglycolamidsäure. Ferner wurden äquivalente Mengen von *diglycolamids. Silber* und Aethyljodid mit wasserfreiem Aether im Wasserbad in zugeschmolzenen Röhren erhitzt.

Bei der Destillation der Aetherlösung, sowie des alkoholischen Auszugs des Rückstandes, ging im Luftstrom bei 200 bis 220° zuletzt *äthyldiglycolamids. Aether* $C_{10}H_{19}NO_4 = N\begin{cases}(C_2H_2O \,.\, OC_2H_5)_2 \\ C_2H_5\end{cases}$ über. Diese Flüssigkeit lieferte nach dem Kochen mit Barytwasser ein schwer lösliches Barytsalz, welches in *Kupfersalz* übergeführt die Zusammensetzung und Eigenschaften des äthyldiglycolamids. Kupfers $C_6H_9CuNO_4$ zeigte.

Beim Erhitzen von 38 Grm. diglycolamids. Silber mit 66 Grm. Jodäthyl und viel absolutem Weingeist im Wasserbad wurde ebenfalls, nach Behandlung mit Barytwasser, Aethyldiglycolamidsäure und Diglycolamidsäure erhalten.

Glycolamidsäuren. W. Heintz (3) giebt zur Darstellung der *Glycol-*

(1) Jahresber. f. 1866, 378. — (2) Jahresber. f. 1863, 361. Heintz glaubt, dafs Schilling ein Gemisch von jodwasserstoffs. Glycocoll und jodwasserstoffs. Diäthylglycocolläther unter den Händen gehabt habe. — (3) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 49; Zeitschr. Chem. 1868, 281; Chem. Centr. 1868, 698; Bull. soc. chim. [2] X, 270; Ann. ch. phys. [4] XIV, 455.

amidsäuren aus Monochloressigsäure folgende Vorschrift: Die Monochloressigsäure wird in drei Th. getheilt und jeder Theil in einen geräumigen Kolben gebracht. Die Säure wird in beiden (sic) Kolben in Wasser gelöst und die Lösung in einem Kolben stark, im anderen nur schwach mit Ammoniak übersättigt. Die Flüssigkeit in ersterem Kolben wird in einem Sandbade anhaltend gekocht und zwar so, dafs die Dämpfe durch einen umgekehrten Kühler und dann durch die Flüssigkeit in dem zweiten Kolben streichen müssen. Nach mehrstündigem Kochen bringt man an die Stelle des ersten Kolbens den zweiten, an die Stelle des zweiten den dritten und läfst wieder mehrere Stunden kochen. Jetzt wird der Inhalt des dritten Kolbens eben so gekocht, während der erste zum Auffangen des überdestillirenden Ammoniaks dient, und in dieser Weise fortgefahren, bis der Inhalt jedes Kolbens 10 bis 12 Stunden gekocht hat. — Wenn alle Monochloressigsäure zersetzt ist, wird der Inhalt der Kolben gemischt, durch Auskrystallisiren der Salmiak möglichst entfernt und die syrupartige Flüssigkeit allmälig mit concentrirter Salzsäure versetzt, worauf sich nach einiger Zeit, namentlich beim Schütteln, *Triglycolamidsäure* abscheidet. Nicht nur die Waschwasser, sondern auch die Mutterlauge von der Umkrystallisation der Triglycolamidsäure müssen dem ersten Filtrat beigefügt werden, weil leicht Diglycolamidsäure mit niederfällt, besonders wenn kein Ueberschufs von Salzsäure angewendet wurde. Die gesammte Lösung wird hierauf zur Abscheidung der Diglycolamidsäure mit Ammoniak schwach übersättigt und verdunstet und nun so viel als möglich von dem neu gebildeten Salmiak durch Krystallisation getrennt. Endlich werden die Mutterlaugen, aus denen der Salmiak möglichst abgeschieden ist, mit überschüssigem, frisch gefälltem kohlens. Zinkoxyd zur Trockne verdunstet. Sobald erneuter Zusatz von kohlens. Zinkoxyd und von kochendem Wasser keinen Ammoniakgeruch mehr hervorbringt, wird filtrirt, der Niederschlag mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann

Glycolamidsäuren.

Glycolamidsäuren.

in sehr viel Wasser vertheilt und heifs durch Schwefelwasserstoff zersetzt. — Die von dem diglycolamids. Zink abfiltrirte Flüssigkeit wird durch Verdunsten auf ein kleines Volum gebracht, wobei sich noch eine ziemliche Menge diglycolamids. Zink abscheidet. Die Chlorzink und Glycocoll enthaltende Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt, gekocht und das Zink heifs durch Schwefelammonium gefällt und nach dem Erkalten filtrirt. Das Filtrat wird mit feucht präparirter Bleiglätte (auf 1 Pfund Monochloressigsäure etwa $1^1/_2$ Pfund Bleiglätte) im Wasserbade unter häufigem Umrühren zur staubigen Trockne verdunstet. Der Rückstand wird mit kochendem Wasser durchgerührt und nach dem Erkalten die Flüssigkeit von dem Niederschlage getrennt. Hierauf wird das in der Flüssigkeit enthaltene Glycocoll-Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat nach dem Verdunsten unter Zusatz von etwas Ammoniak und Alkohol zur Krystallisation gebracht. Die geringe Menge noch vorhandenen Salmiaks kann durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol leicht entfernt werden.

Diglycolamidsäurediamid.

W. Heintz (1) giebt als Resultat mehrerer Versuche, die in Seiner Abhandlung näher beschrieben sind, an, dafs bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf *Monochloressigäther* stets sowohl Diglycolamidsäurediamid, als Triglycolamidsäuretriamid entsteht; wahrscheinlich ist auch stets Glycocollamid vorhanden, das jedoch schwierig neben jenen nachzuweisen ist und nur bei Anwendung von viel überschüssigem Ammoniak in gröfserer Menge auftritt. Die Zersetzung des hierbei zuerst sich bildenden Monochloracetamids wird am besten bei 60 bis 70° beendigt. — Das *salzs. Diglycolamidsäurediamid*, $C_4H_{10}N_3O_2Cl$, ist eine farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche, gut

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 177; Zeitschr. Chem. 1869, 161; Chem. Centr. 1869, 657; Bull. soc. chim. [2] XII, 265.

krystallisirende Substanz, deren Form ein schiefes rhombisches Prisma ist. Die Verbindung schmilzt beim Erhitzen, bräunt sich aber zugleich; sie giebt mit Platin- und Goldchlorid Niederschläge, nicht mit Quecksilberchlorid. Das *Platindoppelsalz* scheidet sich aus der heifsen wässerigen Lösung in prächtigen goldgelben Krystallen ab, die unter der Loupe als lang gestreckte sechsseitige Tafeln des rhombischen Systems erscheinen. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer, in Alkohol unlöslich. Das *Golddoppelsalz* krystallisirt in gelben sehr dünnen Blättchen, welche als sechsseitige Tafeln erscheinen. Es ist in kaltem Wasser etwas löslich, fast unlöslich in Alkohol. Es schmilzt in der Wärme und erstarrt krystallinisch. Das *Diglycolamidsäurediamid* $N\left\{\begin{matrix}(C_2H_2O.NH_2)_2\\H\end{matrix}\right.$ scheidet sich aus der kochenden alkoholischen Auflösung in Form kleiner farbloser glänzender Blättchen aus, die zuweilen die Gestalt flacher Nadeln annehmen. Es ist eine starke Basis, von kühlendem, etwas Eckel erregendem Geschmack; es schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

Diglycolamidsäurediamid.

Das *salzs. Glycocollamidplatinchlorid*, $(C_2H_7N_2OCl)_2 + PtCl_4 + 2H_2O$, krystallisirt in grofsen Krystallen, deren Grundform ein klinorhomboëdrisches Prisma ist, mit stark ausgeprägter Abstumpfung der scharfen Prismenkanten. Nach dem Trocknen bei 105° ist es wasserfrei. Es ist in Wasser leicht löslich, in starkem Alkohol unlöslich, eben so in Aether. Das *salzs. Glycocollamid* krystallisirt in nadelförmigen Krystallen des klinorhombischen Systems. Es ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Vorsichtig erhitzt schmilzt es, bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt. Es giebt mit Platinchlorid das oben beschriebene Doppelsalz, mit Goldchlorid erhält man mikroscopische gerad-rhombische Prismen mit Winkeln von circa 114°. Das Glycocollamid ist sehr schwer rein darzustellen. Es ist ein fester weifser, theils aus zarten rhombischen Täfelchen, theils aus feinen Nadeln bestehender Körper, der

Glycocollamid.

kein Ammoniak aushaucht, dem Wasser sowohl wie dem Alkohol stark alkalische Reaction ertheilt, einen faden alkalischen Geschmack besitzt, an der Luft Kohlensäure anzieht und schnell zerfliefst. Es zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in Glycocoll und Ammoniak.

Triglycolamidsäure.

W. Lüddecke (1) untersuchte die *Triglycolamidsäure* näher. Er stellte sie nach dem Verfahren von Heintz (2) dar, nur löste Er die Chloressigsäure in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, statt der 12 bis 15 fachen, da so mehr Triglycolamidsäure und weniger Diglycolamidsäure und Glycocoll sich bildet. Von den Salzen mit 1 Aeq. Base konnte Er aufser dem von Heintz schon erhaltenen Ammoniaksalz keines erhalten. — Von Salzen mit 2 Aeq. Base, die leicht zu erhalten sind, krystallisirt das *Kalisalz* $N\Theta_6H_7\Theta_6K_2 + H_2\Theta$ in farblosen Nadeln, in Wasser löslich, in Alkohol und Aether unlöslich. Das *Barytsalz* $N\Theta_6H_7\Theta_6Ba + H_2\Theta$ bildet rhombische Säulen, deren scharfe Säulenkante eine Abstumpfungsfläche trägt; es ist schwer löslich in Wasser. Es verliert das Krystallwasser bei 120° und fängt bei 200° an sich zu zersetzen. Das *Bleisalz* $N\Theta_6H_7\Theta_6Pb + 2H_2\Theta$ krystallisirt in klinorhombischen Säulen von 37°30′ und 142°30′, die seitlich stark abgestumpft sind. Es löst sich in 30 Th. Wasser. Das *Eisenoxydsalz* krystallisirt in apfelgrünen, kaum gelblich gefärbten Blättchen, unlöslich in Essigsäure und Wasser, löslich in verdünnter Schwefelsäure und verdünnter Salzsäure. — Die Salze mit 3 Aeq. Metall sind weniger leicht darzustellen, ein Kalisalz z. B. konnte nicht erhalten werden. Das *Barytsalz* $(N\Theta_6H_6\Theta_6)_2Ba_3 + 4H_2\Theta$ krystallisirt in perlmutterglänzenden quadratischen Tafeln, die mit Salzsäure Triglycolamidsäure abscheiden, mit Essig-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 272; Zeitschr. Chem. 1868, 153; Chem. Centr. 1869, 663; Bull. soc. chim. [2] XI, 257. — (2) Jahresber. f. 1862, 285.

Triglycolamidsäure.

säure dagegen das zweibasische Barytsalz liefern. Es verliert das Krystallwasser erst bei 150°. Das *Bleisalz* $(N\mathrm{C}_6H_6\mathrm{O}_6)_2Pb_3$ krystallisirt in mikroscopischen Tafeln, ähnlich denen des Barytsalzes. Es wird durch Fällen einer kochenden Lösung von basisch-essigs. Bleioxyd mit triglycolamids. Ammoniak erhalten.

Die trockene Destillation der Triglycolamidsäure lieferte kohlens. Ammoniak, Dimethylamin, Kohlenoxyd und wahrscheinlich Sumpfgas. Die bei dieser Gelegenheit erhaltenen Krystalle des Dimethylammoniumplatinchlorids, $\mathrm{C}_2H_7N . HCl . PtCl_2$, bildeten gerad-rhombische Säulen, woran $\infty P : \infty P = 126°37'$, $\bar{P}\infty : \infty P = 128°35'$ bestimmt wurde.

Bei der trockenen Destillation des zweibasisch-triglycolamids. Baryts wurden mit Ausnahme der Kohlensäure dieselben Producte erhalten. — Triglycolamidsäure mit Zink und Schwefelsäure behandelt lieferte nach Abscheidung des schwefels. Zinkoxyds und der überschüssigen Triglycolamidsäure nach dem Kochen mit Kupferoxyd beim Krystallisiren mikroscopische rechtwinkelige Tafeln von der Zusammensetzung des *äthyldiglycolamids. Kupferoxyds* $\mathrm{C}_6H_9N\mathrm{O}_4\mathrm{Cu}$. Auch die Eigenschaften des übrigens nur in sehr geringer Menge erhaltenen Kupfersalzes stimmten mit der von Heintz (1) gegebenen Beschreibung dieses Salzes überein. Die Bildung der Aethyldiglycolamidsäure durch Reduction der Triglycolamidsäure könnte nach der Gleichung :

$$\mathrm{C}_6H_9N\mathrm{O}_6 + 6\,H = 2\,H_2\mathrm{O} + \mathrm{C}_6H_{11}N\mathrm{O}_4$$

erfolgen.

Hippursäure.

Erhitzt man, nach P. Griefs (2), die wässerige Lösung von *Schwefelsäure-Diazohippursäure* zum Kochen, so bildet sich *Oxyhippursäure* :

(1) Jahresber. f. 1864, 366. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 190; Zeitschr. Chem. 1868, 725; Chem. Centr. 1868, 1088; Bull. soc. chim. [2] XI, 497.

Hippursäure.

$$C_9H_7N(N_2)O_3 . SO_4H_2 + H_2O = C_9H_9NO_4 + N_2 + SO_4H_2.$$

Nach beendigter Stickstoffentwickelung wird mit Ammoniak neutralisirt, auf dem Wasserbad eingedampft und dann mit Salzsäure die Oxyhippursäure abgeschieden. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle erhält man sie vollständig rein. Sie krystallisirt in weifsen Nadeln oder Säulen, löst sich leicht in heifsem Wasser, in Alkohol und Aether, ist aber in kaltem Wasser schwer löslich. Beim Einleiten von salpetriger Säure in ihre wässerige Lösung wird sie zersetzt, wobei wahrscheinlich Oxybenzoglycolsäure entsteht. — *Jodhippursäure* wird durch Einwirkung von wässeriger Jodwasserstoffsäure auf die wässerige Lösung von Schwefelsäure-Diazohippursäure erhalten :

$$C_9H_7N(N_2)O_3 . SO_4H_2 = C_9H_8JNO_3 + N_2 + SO_4H_2.$$

Sie scheidet sich dabei sofort als eine bräunlich gefärbte Krystallmasse ab, die man in Ammoniak löst, mit Thierkohle entfärbt, durch Salzsäure wieder abscheidet und schliefslich noch einigemale aus heifsem Wasser umkrystallisirt. Sie ist schon in der Kälte in Alkohol und Aether leicht löslich; auch in heifsem Wasser löst sie sich ziemlich leicht, scheidet sich aber beim Erkalten fast vollständig wieder ab in weifsen glänzenden naphtalinähnlichen Blättchen. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen weifsen Niederschlag. — Sie ist mit Maier's(1) Jodhippursäure isomer. Möglicherweise sind die betreffenden Constitutionsformeln :

$$\underbrace{C_2HJ(NH_2)O_2 . C_7H_5O}_{\text{Jodhippursäure von Maier}} \qquad \underbrace{C_2H_2(NH_2)O_2 . C_7H_4JO}_{\text{Jodhippursäure von Griefs.}}$$

Acetursäure.

N. Jazukowitsch (2) theilt einiges mit über Versuche, die Er in der Absicht anstellte, die *Acetursäure* (3)

(1) Jahresber. f. 1865, 358. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 79; Bull. soc. chim [2] X, 122. — (3) Jahresber. f. 1865, 352.

in analoger Weise zu erhalten, wie Er die *Hippursäure* durch Synthese dargestellt zu haben angegeben (1) hat, nämlich durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Acetamid :

Acetursäure.

Chloressigsäure		Acetamid				Acetursäure
$C_2H_3ClO_2$	+	C_2H_5NO	=	HCl	+	$C_4H_7NO_3$.

Den voraussichtlich störenden Einflufs der frei werdenden Salzsäure glaubt Er durch Anwendung von überschüssigem Acetamid mildern zu können, in so fern dieses mit der Salzsäure sich in *Diacetamid* und Salmiak umsetze. Nach 3 stündigem Erhitzen einer Mischung von 10 Th. Chloressigsäure mit 16 bis 17 Th. Acetamid auf 150 bis 155° wurde die von den Salmiakkrystallen abgegossene Flüssigkeit mit dem vierfachen Volum Aether vermischt, wobei ein Oel sich abschied, das in Wasser gelöst und mit Kreide neutralisirt wurde. Die eingedampfte Lösung lieferte Krystalle eines wie glycols. Kalk aussehenden Salzes; zur Trockne verdunstet hinterblieb ein öliges (?) Salz, das nach langem Stehen krystallinisch erstarrte und dessen Analysen zur Formel $(C_4H_6NO_3)_2Ca$ führen sollen. Durch Ausfällen des Kalks mit Oxalsäure wurde die Säure in Freiheit gesetzt und blieb beim Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in Gestalt eines bald erstarrenden Oels zurück. Die Analyse der abgeprefsten Krystalle soll der Formel $C_4H_7NO_3$ entsprochen haben. Diese Angaben bedürfen einer näheren Bestätigung.

Harnsäure.

A. Strecker (2) hat die *Harnsäure* durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf 160 bis 170° vollständig in *Glycocoll*, Kohlensäure und Ammoniak gespalten, wie folgende Gleichung zeigt :

(1) Jahresber. f. 1867, 430. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 215; Compt. rend. LXVI, 538; Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 142; J. pr. Chem. CIV, 506; Chem. Centr. 1868, 334; Bull. soc. chim. [2] X, 250; Sill. Am. J. XLV, 124.

Harnsäure.

$$C_5H_4N_4O_3 + 5\,H_2O = C_2H_5NO_2 + 3\,CO_2 + 3\,NH_3.$$

Beim Oeffnen der stark abgekühlten Röhre entweicht ein heftiger Strom von Kohlensäure; die Flüssigkeit wird durch Bleioxydhydrat von Säure befreit, das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, worauf sie beim Verdunsten Krystalle von Glycocoll absetzt. Die Identität derselben mit Glycocoll wurde, aufser durch die Analyse, noch durch die Uebereinstimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften erwiesen. Strecker bemerkt hierzu, dafs hiernach *Harnsäure* und *Hippursäure* in nähere Beziehung zu einander treten, als man seither annahm, und dafs wenn letztere als eine innige (gepaarte) Verbindung von Glycocoll und Benzoësäure betrachtet werde, eben so auch die Harnsäure als eine analoge Verbindung von Glycocoll und Cyanursäure anzusehen wäre.

Strecker giebt hiernach der Harnsäure die Structurformel :

```
     /N(CN)—NH—CH2
  CO                 |
     \NH  —  CO  — CO,
```

welche die Verwandlungen derselben am besten ausdrückt.

Auch für die Oxydationsproducte der Harnsäure giebt Strecker ähnliche Structurformeln, welche dieselben als geschlossene Ketten darstellen. Wir führen beispielsweise folgende an :

```
      Alloxan                    Alloxantin
      NH—CO              NH—CO        CO—NH
     /     \            /     \      /     \
  CO         CO       CO       C——C          CO
     \     /            \     / \ / \      /
      NH—CO              NH—CO   O   CO—NH
```

Auch W. Gibbs hat für die Harnsäure, ihre Oxydationsproducte und die ihnen nahestehenden Körper Constitutionsformeln gegeben, hinsichtlich deren wir auf die Abhandlung (1) verweisen. Wir wollen hier nur diejenige

(1) Sill. Am. J. [2] XLVI, 289; Chem. Centr. 1869, 470.

Harnsäure.

der Harnsäure anführen, welche sie als eine Verbindung von Cyanursäure mit einem Rest von Glycocoll auffafst :

$$\begin{array}{l} N - N - N - N \\ \| \quad\ \ | \quad\quad\ | \quad\quad\ | \diagdown \\ \Theta(\Theta H)-\Theta(\Theta H)-\Theta(\Theta H)-\Theta{=}\Theta H. \end{array}$$

O. Schultzen und W. Filehne (1) haben die bei der Zersetzung der *Harnsäure* mit concentrirter Schwefelsäure entstehenden Producte untersucht. Heintz (2) hat früher gefunden, dafs die Harnsäure beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 180° unter Entwickelung von schwefliger Säure, Kohlenoxyd und Kohlensäure wesentlich schwefels. Ammoniak giebt. Löwe (3) erhielt beim Erhitzen der Verbindung von Schwefelsäure mit Harnsäure auf 110 bis 115° einen dem Xanthin ähnlichen Körper, sowie andere nicht genauer untersuchte Producte. Schultzen und Filehne erhitzten Harnsäure mit ihrem doppelten Gewicht concentrirter Schwefelsäure auf 110 bis 130°, bis eine Probe beim Eintragen in Wasser keine Harnsäure abscheidet, setzten hierauf viel Wasser zu und filtrirten nach 24 Stunden den Niederschlag ab. Die Lösung wurde durch Kochen von schwefliger Säure befreit, mit kohlens. Blei gesättigt und gab hierauf beim Eindampfen einen gelben *xanthinartigen* Körper, dann Krystalle von schwefels. und *hydurils.* Ammoniak, und nachdem das Ammoniak durch Kochen mit Bleioxydhydrat ausgetrieben und das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt worden war, farblose Krystalle, welche durch ihren süfsen Geschmack und ihre Fähigkeit, mit Kupferoxyd blaue Nadeln zu geben, als *Glycocoll* sich zu erkennen gaben.

Auch der zuerst aus Wasser abgeschiedene Niederschlag löste sich beim Kochen mit Wasser (mit Ausnahme

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 150; Chem. Centr. 1868, 499; Zeitschr. Chem. 1868, 722; Bull. soc. chim. [2] XI, 496. — (2) Pogg. Ann. LXVI, 137. — (3) J. pr. Chem. XCVII, 112.

Harnsäure. eines huminartigen Körpers) auf; der durch Eindampfen wieder gewonnene Rückstand gab an Ammoniak *Hydurilsäure* ab; das in Ammoniak Unlösliche löste sich in Kali, und durch partielles Sättigen mit Salzsäure wurde ein gelblich gefärbter pulveriger Niederschlag erhalten. Dieser Körper gleicht in mancher Beziehung dem Xanthin und die Analyse ergab nahezu den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt des Xanthins, weshalb Schultzen und Filehne ihn als *Pseudoxanthin* bezeichnen. Es löst sich in Salpetersäure *unter* Gasentwickelung und beim Verdunsten hinterbleibt ein gelber Fleck, die beim Erwärmen mit Kali tief orangeroth sich färbt. In Salzsäure und in Ammoniak ist es *wenig* löslich, auch giebt es keine krystallinischen Verbindungen mit Salzsäure und Salpetersäure. Das Verhalten gegen Silberlösung, wodurch das Xanthin besonders characterisirt ist, wurde nicht untersucht.

Die Entstehung der Hydurilsäure erklären die Verfasser durch die Annahme, daſs die Harnsäure durch die Schwefelsäure zu Alloxan *oxydirt*, dieses aber durch die gleichzeitig entstandene schweflige Säure in *Dialursäure reducirt* werde, welche letztere endlich in Hydurilsäure übergehe. Beim Abdampfen der wässerigen Lösung färbe sich der Rand der Schale roth, wie eine Alloxanlösung.

Alloxan. Zur Darstellung von *Alloxan* löst Liebig (1) Harnsäure (aus Peru-Guano) in verdünnter Salpetersäure (1 Th. Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. und 8 bis 10 Th. Wasser von 60 bis 70° C.) portionenweise auf, wobei starkes Aufschäumen eintritt. Ist die Salpetersäure gesättigt, wobei sie zwiebelroth erscheint, so wird sie mit dem Rest der suspendirten Harnsäure zum Sieden erhitzt und filtrirt. Aus dieser Lösung wird das Alloxan als Alloxantin durch Zinnchlorür ausgefällt, bis bei neuem Zusatz von Zinnchlorür

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 366; J. pr. Chem. CVI, 57; Chem. Centr. 1868, 622; Bull. soc. chim. [2] XI, 152.

Gelbfärbung eintritt. Das Alloxantin wird mit Wasser ausgewaschen, dem man, im Fall die Flüssigkeit trüb durchläuft, etwas Salzsäure zusetzt; nachdem es auf Ziegelsteinen getrocknet worden, wird es zerrieben und mit 2 Th. rauchender Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und 1 Th. Säure von 1,42 zu einem dicken Brei angefeuchtet. Wenn eine Probe sich nach einigen Tagen in Wasser leicht löst, ist alles Alloxantin in Alloxan verwandelt. Man trocknet diese Masse nun an der Luft und befreit sie zuletzt im Wasserbad von Salpetersäure. Man krystallisirt aus heifsem Wasser um und entfärbt nöthigenfalls mit etwas Blutkohle. — Dampft man die Flüssigkeit, aus der man mit Zinnchlorür das Alloxantin gefällt, mit etwas Salpetersäure ein, so erhält man Krystalle von Zinnchlorid-Chlorammonium, die man löst und über granulirtes Zinn giefst, von dem sich ein Theil löst. Diese zinnchlorürhaltige Lösung kann man bei obigem Processe statt des reinen Zinnchlorürs sehr gut anwenden.

Alloxantin.

H. Bence Jones (1) bestätigt die Angabe (2), dafs das Xanthin (aus einem Harnstein) in Salzsäure löslich ist und damit eine krystallinische Verbindung liefert.

Xanthin.

Erhitzt man, nach G. Hüfner (3), gut gereinigtes (natürliches) *Leucin* mit stark rauchender Jodwasserstoffsäure in Röhren 10 bis 12 Stunden auf 140 bis 150°, so wird das Leucin unter Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff direct in Ammoniak, das als Jodammonium austritt, und in *Capronsäure* gespalten. — *Tyrosin* lieferte hierbei ebenfalls nur Ammoniak, statt des erwarteten Aethylamins. Hüfner glaubt deshalb, das Tyrosin sei Amidophloretinsäure, nicht Aethylamidoparaoxybenzoësäure [Barth (4)] und das von

Leucin.

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 211; Chem. Centr. 1868, 847; Zeitschr. Chem. 1868, 532; Bull. soc. chim. [2] X, 256. — (2) Jahresber. f. 1858, 548; f. 1859, 608. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 391, 616; Chem. Centr. 1869, 159. — (4) Jahresber. f. 1865, 371.

Leucin.

Schmitt und Nasse (1) durch vorsichtiges Erhitzen des Tyrosins erhaltene Aethyloxyphenylamin sei Amidophlorol.

Zur synthetischen Darstellung des Leucins wurde (Gährungs-) Capronsäure mit 2 Aeq. Brom in Röhren auf 140° erhitzt, bis die dunkelrothe Farbe nahezu verschwunden war. Die so erhaltene rohe Bromcapronsäure ist ein schweres, schwach gelblich gefärbtes, in Wasser unlösliches Oel, das sich nicht unzersetzt destilliren läfst. Sie wurde mit gesättigter wässeriger Ammoniaklösung in Röhren 5 bis 6 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt. Der erstarrende Röhreninhalt wurde mit Wasser und Bleioxydhydrat (2) gekocht, zur Entfernung von Ammoniak und Bromammonium, und aus dem Filtrat das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt. Aus der Lösung schied sich nach dem Eindampfen das Leucin krystallinisch ab.

Tyrosinartiger Körper.

Als R. Theile (3) *Vitellin* mit der doppelten Menge Aetzkali (4) (und Wasser) vier Wochen in Berührung liefs, löste sich fast Alles bis auf einen geringen, hauptsächlich aus phosphors. Erden bestehenden Rückstand; bei 14 tägiger Digestion von 3 Th. Vitellin und 2 Th. Kali blieb ein gröfserer Rückstand von phosphors. Erden und einem blendend weifsen krystallinischen Körper. Dieser wurde aus heifsem Alkohol umkrystallisirt und bildete dann aus sichelförmigen Nadeln bestehende, arabeskenartige mikroscopische Krystallisationen. Auf dem Platinblech schmilzt er zu einer rothbraunen Flüssigkeit und verbrennt mit dem den stickstoffhaltigen Körpern eigenthümlichen Geruch ohne Rückstand. Der Körper hat die Zusammensetzung $C_5H_{15}NO_4 + {}^1/_2 H_2O$; bei 120° wird er wasserfrei. Er löst sich nur schwierig in kaltem Wasser, leichter in heifsem, aus dem er beim Erkalten theilweise wieder herausfällt. In

(1) Jahresber. f. 1865, 370. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1865, 366. — (3) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. IV, 281; Chem. Centr. 1868, 654; Zeitschr. Chem. 1869, 352. — (4) Jahresber. f. 1867, 773.

Tyrosinartiger Körper.

absolutem Alkohol ist der Körper leicht löslich, besonders beim Erwärmen, in Aether löst er sich vollständig, namentlich wenn Erwärmung stattfindet. Aus Wasser krystallisirt er in netzartig verschlungenen wasserklaren Fäden, aus Alkohol in sichelförmigen, oft farrnkrautartig zusammengefügten Nädelchen. Er sublimirt bei 190° in weifsen Flocken; die Dämpfe reagirten nicht alkalisch. Auf Platinblech mit einem Tropfen Salpetersäure vorsichtig verdampft, färbt er sich intensiv citronengelb und bei nachheriger Behandlung mit Natronlauge braunroth. Die wässerige Lösung wird durch Ammoniak, Natron oder Baryt nicht gefällt. Die mit Salzsäure versetzte wässerige Lösung krystallisirte in salzsäurehaltigen verfilzten Nadeln. Beim Verdunsten der mit Salpetersäure versetzten wässerigen Lösung schieden sich neben der ursprünglichen Substanz gerade Nadeln aus; auch zeigten sich citronengelbe Partien, die aus keulenförmig zusammengesetzten Massen kleiner gerader Nädelchen bestanden. Platinchlorid bewirkte auch nach längerem Stehen keine Fällung. Essigs. Kupfer bedingte weder Fällung noch Färbung. Quecksilberchlorid gab auch auf Zusatz von Aether keine Fällung; salpeters. Quecksilberoxyd fällte starke weifse Flocken und die überstehende Flüssigkeit zeigte deutlich rosenrothe Färbung. Phosphormolybdänsäure, Jodkalium, salpeters. Quecksilberoxydul und schwefels. Zink fällten weder in der Kälte, noch in der Wärme. — Der Körper ist vielleicht mit dem von Frerichs und Städeler (1) im Harn gefundenen, nicht benannten tyrosinähnlichen Körper identisch.

Amidobenzoësäure.

N. Menschutkin (2) untersuchte die Einwirkung des cyans. Kali's auf *Amidobenzoë-* und *Amidopropionsäure*. — Zu einer kochend gesättigten siedenden wässerigen Lösung von schwefels. Amidobenzoësäure wird eine äquivalente

(1) Jahresber. f. 1856, 703. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 275; Bull. soc. chim. [2] XI, 145.

Amido-benzoësäure.

Menge cyans. Kali's in concentrirter Lösung zugegeben, unter fortwährendem Sieden. Nach vollendeter Zugabe wird das Sieden wenige Minuten fortgesetzt, sodann die Mischung erkalten gelassen; es scheidet sich die *Oxybenzuraminsäure* aus. Die Reaction geht vor sich nach der Gleichung :

$$[C_7H_5(NH_2)O_2]_2 . SO_4H_2 + 2 CNOK = 2 CO(C_7H_4O . OH)H_3N_2 + K_2SO_4.$$

Nach einigen Krystallisationen aus Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, erhält man die Säure vollkommen rein; sie krystallisirt in mit unbewaffnetem Auge schwer erkennbaren kleinen Prismen. Ueber Schwefelsäure getrocknet hält sie noch Wasser zurück, das sie bei 100° verliert. Der Wassergehalt entspricht der Fermel $CO(C_7H_4O . OH)H_3N_2 + H_2O$. Die Säure ist in kochendem Wasser sehr wenig löslich, etwas besser in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Die Salze sind sämmtlich löslich in Wasser, theilweise schwierig krystallisirbar (die Salze der Alkalimetalle), theilweise zu gummiartigen Massen erstarrend (Baryt-, Magnesiasalze). Analysirt wurde das Kalk-, Blei- und Silbersalz; alle drei enthalten 1 Aeq. Metall. Das *Kalksalz* krystallisirt in kleinen Nadeln und ist leicht in Wasser löslich. Das *Bleisalz*, schwer in kaltem Wasser löslich, fällt aus kochendem Wasser in krystallinischen Flocken aus. Das *Silbersalz* wird erhalten durch Zusammenbringen des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat; es verwandelt sich unter Wasser in kleine Schuppen, die getrocknet silberglänzend sind. — Die Oxybenzuraminsäure wird durch starke Salpetersäure leicht nitrirt, die entstehende Nitrosäure ist in Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in gelben Prismen. — Aus *Amidopropionsäure* wird durch cyans. Kali Lactyluraminsäure erhalten.

Bezüglich dieser Oxybenzuraminsäure bemerkt P. Griefs (1), dafs der von Ihm früher (2) beschriebenen,

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 389; Bull. soc. chim. [2] XI, 63. — (2) Jahresber. f. 1866, 351; f. 1867, 411.

Amido-benzoësäure.

mit der Formel $C_{16}H_{16}N_2O_8$ belegten Säure, in Folge der nachträglichen Stickstoffbestimmung, ebenfalls die Formel $C_8H_8N_2O_3$ zukomme. Die nur über Schwefelsäure getrocknete Säure enthält noch Krystallwasser, entsprechend der Formel $C_8H_8N_2O_3 + H_2O$. Die Säure bildet sich demnach aus der bei der Einwirkung des Cyans auf Amidobenzoësäure entstehenden basischen Substanz $C_{20}H_{30}N_4O_9$ nach folgender Gleichung :

$$C_{20}H_{30}N_4O_9 = 2\,C_8H_8N_2O_3 + 2\,C_2H_6O + H_2O.$$

Griefs hält Seine Säure für identisch mit Menschutkin's Oxybenzuraminsäure. — Diese Säure verliert bei 100° ihr Krystallwasser, verändert sich nicht weiter bis 180°; erhitzt man weiter bis gegen 200°, so bildet sich unter Gewichtsverlust eine *neue Säure* $C_8H_6N_2O_2$:

$$C_8H_8N_2O_3 = C_8H_6N_2O_2 + H_2O.$$

Man erhält diese neue Säure in mikroscopischen Nadeln, wenn man die kochende wässerige Lösung ihres Kali- oder Ammoniaksalzes mit Salzsäure versetzt. Sie ist fast unlöslich in Alkohol, Aether und Wasser. Ihre ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorbaryum und salpeters. Silber weifse, fast unlösliche, und wie es scheint amorphe Niederschläge. Man kann diese Säure auch dadurch aus der Säure $C_8H_8N_2O_3$ erhalten, dafs man das Barytsalz (1) derselben, welches in Wasser leicht löslich ist, wiederholt zur Trockne verdampft. Er wird hierdurch allmälig vollständig in das unlösliche Barytsalz $C_8H_5BaN_2O_2$ verwandelt, aus dem man durch Salzsäure die freie Säure abscheiden kann. — Diese Säure ist möglicherweise eine

(1) Das Barytsalz dieser Säure wurde von Griefs als in Warzen krystallisirend beschrieben. Auch Er erhielt es zunächst, wie Menschutkin, als gummiartige Masse, die jedoch nach einigen Tagen zu steinharten Krystallen $C_8H_7BaN_2O_3$ erstarrt. Das zwischen Fliefspapier getrocknete Salz scheint 4 Mol. Krystallwasser zu enthalten.

Amido-benzoësäure.

Amidobenzoësäure, in der ein At. Wasserstoff durch Cyan vertreten ist :

$$Ꞓ_8H_6N_2\Theta_2 = Ꞓ_7H_4(ꞒN)(NH_2)\Theta_2.$$

In der Base $Ꞓ_{20}H_{30}N_4\Theta_9$ nimmt Griefs nun Krystallwasser an und schlägt für sie folgende Structurformel vor :

$$2\,[Ꞓ_7H_4(Ꞓ_2H_5)(NH_2)\Theta_2\,.\,ꞒN\Theta H] + 3\,H_2\Theta.$$

In einer folgenden Mittheilung (1) berichtigt P. Griefs die Formel der aus der Oxybenzuraminsäure in der Wärme entstehenden Säure. Sie ist nicht $Ꞓ_8H_6N_2\Theta_2$, sondern vielmehr $Ꞓ_{15}H_{12}N_2\Theta_5$ und das Barytsalz besitzt die Formel $Ꞓ_{15}H_{10}Ba_2N_2\Theta_5$. Sie entsteht hiernach aus der Oxybenzuraminsäure unter Austreten von Harnstoff :

$$2\,Ꞓ_8H_8N_2\Theta_3 = Ꞓ_{15}H_{12}N_2\Theta_5 + ꞒH_4N_2\Theta.$$

Nach der neuen Formel ist die Säure der Azoxybenzoësäure homolog, der sie auch in vielen Eigenschaften ähnlich ist.

Unterwirft man, nach P. Griefs (2), das Additionsproduct von Cyan und Amidobenzoësäure (3) $Ꞓ_7H_5(NH_2)\Theta_2\,.\,2\,ꞒN$ in einer Retorte der trockenen Destillation, so entweichen Wasser, kohlens. Ammoniak, Cyanammonium, und es destillirt eine schwere ölige Flüssigkeit über, die nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt; in der Retorte hinterbleibt schwammige Kohle in nicht unbeträchtlicher Menge. Das krystallinisch erstarrte Destillat ist bis auf einen geringen Rückstand in verdünnter Salzsäure löslich und besteht fast ausschliefslich aus der *neuen Base*, $Ꞓ_7H_6N_2$ (Amidobenzonitril, vgl. S. 712). Man reinigt dieselbe, indem man sie in Salzsäure löst, mit Thierkohle entfärbt, sie dann durch Ammoniak wieder abscheidet und

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 650. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 191; Chem. Centr. 1868, 840; Zeitschr. Chem. 1868, 725; Bull. soc. chim. [2] XII, 53. — (3) Jahresber. f. 1860, 300; f. 1867, 411.

Amido-benzoësäure.

schliefslich mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet zolllange weifse Nadeln, die bei 53° schmelzen und ohne Zersetzung destillirbar sind. Von Alkohol und Aether wird sie schon in der Kälte sehr leicht gelöst, auch in ziemlicher Menge von kochendem Wasser, woraus sie sich beim Erkalten gröfstentheils wieder ausscheidet. Diese Base ist einsäurig; ihre Salze sind meistens sehr gut krystallisirt. Die *salzs. Verbindung*, $C_7H_6N_2 . HCl$, krystallisirt in scharf ausgebildeten rhombischen Tafeln oder Prismen, sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Die *Platindoppelverbindung*, $C_7H_6N_2 . HCl . PtCl_2$, bildet gelbe, vierseitige, in Wasser ziemlich leicht lösliche Tafeln. Versetzt man die alkoholische oder wässerige Lösung der freien Base mit Silbernitrat, so scheiden sich weifse Blättchen einer *Silberverbindung*, $(C_7H_6N_2)_2 . NO_3Ag$, aus. — Fügt man zur wässerigen Lösung der Base Bromwasser, so scheidet sich sofort ein weifser Niederschlag eines Bromsubstitutionsproductes ab, das aus Alkohol in weifsen Nadeln krystallisirt. — Griefs hält die Base $C_7H_6N_2$ für ein gecyantes Anilin, $C_6H_4(CN) . H_2N$, da diese Base mit den βChlor-, Brom- und Jodanilinen in mancher Beziehung grofse Uebereinstimmung zeige. (Vgl. damit Hofmann, S. 712.)

Eine *andere Base*, $C_{16}H_{18}N_4O_6$, bildet sich, wenn man eine Lösung von $C_7H_5(NH_2)O_2 . 2\,CN$ in ziemlich concentrirter Kalilauge einige Zeit zum Kochen erhitzt. Sobald die ursprünglich gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist, läfst man erkalten und versetzt mit Essigsäure in nicht zu grofsem Ueberschufs. Es scheidet sich nach einigem Stehen die Base fast vollständig ab, während gleichzeitig gebildete Amidobenzoësäure und Oxalsäure gelöst bleiben :

$$2\,[C_7H_5(NH_2)O_2 . 2\,CN] + 6\,H_2O = C_{16}H_{18}N_4O_6 + C_2O_4H_2 + 2\,NH_3.$$

$$C_7H_5(NH_2)O_2 . 2\,CN + 4\,H_2O = C_7H_5(NH_2)O_2 + C_2O_4H_2 + 2\,NH_3.$$

Die neue Base wird mehrmals aus heifsem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle, umkrystallisirt, und so

Amidobenzoësäure.

in dünnen, weifsen, glänzenden, rechtwinkelig vierseitigen Täfelchen, $C_{16}H_{18}N_4O_6 + 2H_2O$, erhalten. Sie verlieren bei 120° ihr Krystallwasser, schmelzen in höherer Temperatur und verflüchtigen sich allmälig unter Zersetzung. Die Base ist ziemlich leicht löslich in heifsem Wasser, krystallisirt aber beim Erkalten fast vollständig wieder aus; in kochendem Alkohol ist sie sehr schwer löslich und krystallisirt daraus in kurzen dicken Nadeln. Aether nimmt sie fast gar nicht auf. Auch in Kalilauge löst sie sich, wird aber durch Kohlensäure wieder abgeschieden. Ammoniakflüssigkeit löst sie nicht. Mit Mineralsäuren verbindet sie sich zu Salzen, von Essigsäure aber wird sie nicht angegriffen. Die *salzs. Verbindung* $C_{16}H_{18}N_4O_6 . 2HCl$ ist sehr leicht löslich in heifsem, schwer in kaltem Wasser. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird sie durch Salzsäure gefällt. Sie krystallisirt in rechtwinkeligen, länglichen, vierseitigen Täfelchen. Das *Platindoppelsalz*, $C_{16}H_{18}N_4O_6 . 2HCl . 2PtCl_2$, krystallisirt in gelben Spiefsen, die in kochendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwerlöslich sind. — Die Base besteht aus 2 Atomen Amidobenzoësäure und 1 Atom Oxamid :

$$C_{16}H_{18}N_4O_6 = 2\,C_7H_5(NH_2)O_2 + \left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_4\end{matrix}\right\}N_2.$$

Versuche, sie durch längere Einwirkung von Säuren und Alkalien in Amidobenzoësäure, Oxalsäure und Ammoniak zu spalten, schlugen fehl. — Die neue Base kann auch durch Einwirkung von Salzsäure auf das Additionsproduct erhalten werden.

Amidobenzonitril.

A. W. Hofmann (1) erinnert daran, dafs Er Griefs' Base $C_7H_6N_2$ (S. 710) schon vor Jahren (2) als *Amidobenzonitril* $C_7H_4(NH_2).N$ beschrieben habe und theilt Weiteres darüber mit. — Die Base wird auch durch Einwir-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 194; Zeitschr. Chem. 1868, 725; Chem. Centr. 1868, 842. — (2) Jahresber. f. 1860, 352.

Amido-benzonitril.

kung von Eisen und Essigsäure, sowie Zink und Salzsäure auf Nitrobenzonitril (1) erhalten, doch bildet sich hierbei leicht durch weitere Reduction Benzonitril und Ammoniak. Am besten löst man *Nitrobenzonitril* in Alkohol, versetzt die Lösung mit starker Salzsäure und bringt die Flüssigkeit mit granulirtem Zink in Berührung, bis Zusatz von Wasser nur noch eine leichte Trübung bewirkt. Läfst man nunmehr die warm gewordene Flüssigkeit erkalten, so scheidet sich ein schön krystallisirter Körper ab; die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Amidobenzonitril. Man versetzt sie mit einem Ueberschufs von starker Natronlauge, hebt die obenauf schwimmende alkoholische Lösung der Base ab, wäscht mit Wasser und nimmt das ungelöst bleibende Oel in Aether auf. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein gelbes Oel, das bei der Destillation farblos wird und nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt.

Die so erhaltenen Krystalle sind in Alkohol und Aether aufserordentlich löslich; auch in Wasser, obgleich weniger leicht, lösen sie sich auf. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich langsam, oft lange wohl ausgebildete Prismen aus. Diese schmelzen bei 52° und destilliren ohne Zersetzung. Der Siedepunkt liegt zwischen 288 und 290°. Die Formel $C_7H_6N_2$ wird durch die Analyse des aufserordentlich löslichen, leicht krystallisirenden salzs. Salzes $C_7H_6N_2 . HCl$ bestätigt, welches mit Platinchlorid das sehr lösliche, in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirende Platinsalz $C_7H_6N_2 . HCl . PtCl_2$ liefert. Auch mit anderen Säuren bildet die Base gut ausgebildete Salze: das Nitrat wird in schönen vierseitigen Tafeln erhalten; das Sulfat ist sehr löslich, krystallisirt aber ebenfalls leicht; das pikrins. Salz ist ein gelber, schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 662.

Amido-benzonitril.

Das amidirte Benzonitril läfst sich auch als das Nitril der Amidobenzoësäure auffassen, wofür seine Zerlegung mit Alkalien und Säuren spricht. Es wird von Alkalien nur langsam angegriffen, allein bei längerem Sieden in alkoholischer Lösung entwickelt sich Ammoniak und die Lösung enthält nun Amidobenzoësäure. Eben so läfst sich die Lösung des salzs. Salzes längere Zeit im Sieden erhalten, ohne dafs Zersetzung erfolgt. Digerirt man jedoch die Base mit einem Ueberschufs von starker Salzsäure in einer zugeschmolzenen Röhre einige Zeit bei 100°, so krystallisirt beim Erkalten die in Wasser leicht lösliche, in starker Salzsäure schwer lösliche salzs. Amidobenzoësäure. Die Verbindung fixirt also 2 Mol. Wasser :

$$Ɵ_7H_6N_2 + 2\,H_2Ɵ = Ɵ_7H_5(NH_2)Ɵ_2 + NH_3.$$

Wahrscheinlich bildet sich als Uebergangsglied Amidobenzamid (1). Man hat also :

$Ɵ_7H_5(NH_2)Ɵ_2$	$Ɵ_7H_4(NH_2)Ɵ\,.\,NH_2$	$Ɵ_7H_4(NH_2)N$
Amidobenzoësäure.	Amidobenzamid.	Amidobenzonitril.

Mit Wasserstoff in statu nascendi wird das Amidobenzonitril zurück in Ammoniak und *Benzonitril* verwandelt; ein Theil des Benzonitrils geht dabei weiter in Benzylamin über. Mit Schwefelammonium verwandelt es sich in das amidirte *Thiobenzamid* (2); dieses zerlegt sich schon wenige Grad über 100° wieder in Amidobenzamid und Schwefelwasserstoff. — Unter dem Einflufs des Chloroforms bei Gegenwart von Alkalien bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, das furchtbar riechende *Formonitril* der Base, dem sicher die Formel $Ɵ_8H_4N_2$ zukommt und das mit dem Formonitril des Phenylendiamins isomer ist. Ersteres liefert beim Einflufs von Säuren Ameisensäure, Amidobenzoësäure und Ammoniak,

(1) Jahresber. f. 1858, 323; f. 1860, 353; f. 1864, 344. — (2) Jahresber. f. 1860, 353.

letzteres Ameisensäure und Phenylendiamin. — Das Amidobenzonitril $C_6H_4(NH_2).CN$ ist mit Cahours' und Cloëz' Cyananilid (1) $C_6H_5NH.CN$ isomer.

Amidobenzonitril.

Behandelt man das durch Einwirkung von Natrium auf siedendes Benzonitril entstehende verharzte Product mit Wasser, so löst sich eine reichliche Menge Cyannatrium auf, und aus dem in Wasser unlöslichen Antheil läfst sich schwer lösliches krystallinisches *Kyaphenin* [Cloëz (2)] isoliren. Gleichzeitig wird hierbei noch eine zweite Verbindung gebildet.

Oxyaldine.

H. Schiff (3) veröffentlicht Seine schon früher (4) vorläufig mitgetheilten Untersuchungen über Oxyaldine und Thialdine ausführlich. — Wird Acetaldehyd bei mittlerer Temperatur allmälig von Ammoniak zersetzt, so bildet sich *Hydracetamid* $N_2\left\{\begin{matrix}C_2H_4\\C_2H_4\\C_2H_4\end{matrix}\right.$ (5). Zur Darstellung überläfst man Aldehyd in überschüssigem weingeistigem Ammoniak gelöst 5 bis 6 Monate lang in verschlossenen Flaschen bei mittlerer Temperatur sich selbst; der Inhalt nimmt Orangefarbe und den Geruch nach festem Chlor-

(1) Jahresber. f. 1854, 474. — (2) Jahresber. f. 1860, 357. — (3) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 1; Chem. Centr. 1869, 129, 145; Bull. soc. chim. [2] XI, 244. — (4) Jahresber. f. 1867, 499. — (5) A. Strecker bemerkt hierzu (Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 255), dafs er diese Base schon vor 12 Jahren in der siebenten scandinavischen Naturforscherversammlung characterisirte, und theilt folgendes aus dem officiellen Berichte mit: Wenn Aldehydammoniak mit wenig Wasser, Alkohol oder Aether stehen bleibt, zerfliefst es zu einer braunen syrupartigen Flüssigkeit. Dieses ist eine neue Base von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}N_2$, welche man *Aldehydin* nennen kann und deren Bildung durch die Gleichung:

$$3\,(C_4H_4O_2 . NH_3) = C_{12}H_{12}N_2 + 6\,HO + NH_3$$

sich erklärt.

Aldehydin ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich, von alkalischer Reaction. Es vereinigt sich mit Säuren zu neutralen, unkrystallinischen Salzen. Mit Platinchlorid giebt es einen amorphen Niederschlag von der Formel $C_{12}H_{12}N_2 . HCl + PtCl_2$.

Hydracetamid.

cyan an. Man destillirt nun bei 60 bis 70° Weingeist, Acetal, Ammoniak und flüchtige Basen ab und läfst das letzte Sechstel in flachen Gefäfsen bei mittlerer Temperatur verdunsten. Es scheidet sich eine zimmtbraune Masse von obigem Geruch ab. Man wäscht mit Aether und erwärmt die hart und pulverisirbar gewordene Masse mit einer sehr verdünnten Lösung von Kali in absolutem Weingeist, um das anhängende Ammoniak zu entfernen. Man scheidet das Kali durch Kohlensäure ab, verdunstet im Wasserbad zur Syrupconsistenz und trocknet dann über Schwefelsäure. Die trockene schwammige Substanz zerfällt leicht zu einem graugelben hygroscopischen Pulver, leicht löslich in Wasser und Weingeist; die Lösung schmeckt intensiv bitter. Das Pulver ist bei gewöhnlicher Temperatur nahezu geruchlos, riecht aber beim Erwärmen eigenthümlich nach flüchtigen Basen. Das Hydracetamid hat basische Eigenschaften; die wässerige Lösung ist zwar gegen Lackmus indifferent, grünt aber Malvenpapier. Die ebenfalls amorphen Salze sind in Wasser reichlich, in Weingeist wenig löslich. So existirt ein *Sulfat* $\Theta_6H_{12}N_2 . S\Theta_4H_2$ und eine Verbindung mit 2 HCl, die im Vacuum über Kalistücken noch 1 HCl abgiebt. Das *Platindoppelsalz* ist ein körniges oder sandiges Krystallpulver $(\Theta_6H_{12}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$. Es ist nicht in Wasser, wohl aber etwas in Weingeist löslich und verliert schon unter 120° einen Theil seiner Salzsäure. Die Base verbindet sich auch mit den Chloriden von Gold und Quecksilber. Die Goldverbindung wird in kochendem Wasser theilweise metallisch reducirt. — Das *Oxalat* ist ein in Wasser lösliches körniges Pulver. Mit *Pikrinsäure* entsteht ein flockiger gelber Niederschlag. Die wässerige Lösung der Base zersetzt sich leicht beim Kochen, eben so die Lösung des schwefels. und salzs. Salzes, letztere nach der Gleichung:

$$\Theta_6H_{12}N_2 . 2\,HCl + H_2\Theta = NH_4Cl + \Theta_6H_{11}N\Theta . HCl.$$

Diese Zersetzung scheint in geringerer Menge schon bei wenig erhöhter Temperatur stattzufinden.

Die Base $C_6H_{11}NO$, *Oxytrialdin*, bildet sich sehr leicht aus Hydracetamid. Dampft man die bei Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks auf Aldehyd entstehende Lösung beim Siedepunkte derselben ein, so findet fast vollständige Umwandlung in die Oxybase statt. Zur Darstellung derselben destillirt man das Rohproduct der Einwirkung des weingeistigen Ammoniaks auf Aldehyd über freiem Feuer und versetzt die stark concentrirte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Kalilauge. Die abgeschiedene harzige Masse wird in verdünnter Salzsäure gelöst, im Wasserbad erwärmt und concentrirt. Man fällt wieder mit Kalilauge, löst in Weingeist, fällt das Alkali durch Kohlensäure, concentrirt die Lösung und verdampft schliefslich über Schwefelsäure. Geringe Spuren von Chlorkalium werden durch Reinigen aus Aether-Alkohol entfernt. — Das Oxytriäldin ist der vorigen Base sehr ähnlich, nur von mehr braungelber Farbe, etwas weniger hygroscopisch, weniger, aber immer noch leicht löslich in Wasser, sehr löslich in Weingeist, kaum löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Benzin, mehr in Chloroform. Wässerige Salzsäure entzieht dem Chloroform die darin gelöste Base. Die Salze sind ebenfalls meist in Wasser, wenig in Weingeist, nicht in Aether löslich. Das *Sulfat* hat die Formel $(C_6H_{11}NO)_2 . SO_4H_2$, das *Chlorhydrat* $C_6H_{11}NO . HCl$; das braunrothe amorphe *Oxalat* ist $C_6H_{11}NO . C_2H_2O_4$. Das *Platindoppelsalz* ist ein flockiger rothbrauner Niederschlag $(C_6H_{11}NO . HCl)_2 . PtCl_4$, weder in Wasser, noch in Weingeist löslich. Phosphorchlorid wirkt nur sehr langsam auf diese Base, theils unter Verkohlung, theils unter Bildung eines chlorhaltigen Körpers. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff scheiden sich Jod und eine flockige Substanz ab, die sich beide wieder lösen; auf Zusatz von Kali fällt dann eine jodhaltige harzige Substanz. Giebt man dem Hydracetamid die Constitution:

Oxytrialdin.

$$C_2H_4\left\langle\begin{matrix}N = C_2H_4 \\ N = C_2H_4\end{matrix}\right. ,$$

Oxytrialdin.

so ist das Oxytrialdin Diäthenyloxyäthylidenamin :

$$C_2H_4\left\langle\begin{matrix} N = (C_2H_3)_2 \\ OH \end{matrix}\right.$$

und bildet sich aus dem Aldehydammoniak nach folgender Gleichung :

$$N\begin{cases} C_2H_4 . OH \\ H \\ H \end{cases} + 2\,C_2H_4O = N\begin{cases} C_2H_4 . OH \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{cases} + 2\,H_2O.$$

In der That erhält man Oxytrialdin, wenn man eine mit Aldehyd gemengte weingeistige Lösung von Aldehydammoniak in einer verschlossenen Flasche einige Zeit einer Temperatur von 50 bis 60° aussetzt.

Oxypolyaldine.

Die eben beschriebene Bildung des Oxytrialdins führte auf die Untersuchung der Producte, welche weingeistiges Aldehydammoniak bei höherer Temperatur liefert (1). Bei 50 bis 60° und bei Gegenwart von Aldehyd und Weingeist entsteht *Oxytrialdin* $C_6H_{11}NO$, bei 90 bis 100° hauptsächlich *Oxytetraldin* $C_8H_{13}NO$ und oberhalb 100° in verschlossenem Gefäſse erhält man die letztere Base zusammen mit *Oxypentaldin* $C_{10}H_{15}NO$. — Ein Digestor wurde halb mit einem Gemenge von reinem Aldehydammoniak und dem gleichen Gewicht Weingeist gefüllt und im Oelbad 24 Stunden lang auf 110 bis 120° erhitzt. Beim Oeffnen entwich reichlich Ammoniak, mit welchem auch die braune Flüssigkeit gesättigt war. Der Weingeist wurde abdestillirt und das Ammoniak durch Destillation mit Kalilauge entfernt. Das Destillat enthält auch hier die schon erwähnte stark riechende Base. Der braune weiche Rückstand wird mit kohlens. Kali gewaschen, in Weingeist gelöst und aus dieser Lösung das freie Alkali mit Kohlensäure entfernt. Man destillirt den Weingeist ab und behandelt den Rückstand

(1) Siehe hierzu Babo, Jahresber. f. 1857, 387; Heintz und Wislicenus, Jahresber. f. 1858, 347.

Oxypolyaldine.

nochmals in gleicher Weise mit Aetheralkohol. Das zum dicken Syrup verdunstete Filtrat bringt man noch warm unter die Luftpumpe. Die Masse schwillt schwammig an und läfst sich mit dem Glasstab zu Pulver zerdrücken. Man behandelt nun wiederholt mit kaltem Wasser, welches nur langsam den gelbbraunen löslichen Antheil (Oxytetraldin) auszieht und einen braunen Rückstand (Oxypentaldin) läfst. — Den Beobachtungen von Heintz und Wislicenus über *Oxytetraldin* ist Folgendes hinzuzufügen. Die Base ist in Wasser immerhin in ziemlicher Menge löslich. Die Lösung grünt Malvenpapier schwach und ist auf Lackmus ohne Wirkung. Die Base löst sich reichlich in Wasser, durch welches man Kohlensäure streichen läfst, und die Kohlensäure scheint bei gewöhnlicher Temperatur gebunden zu sein. Bei schwachem Erwärmen entwickelt sich Gas und ein Theil der Base scheidet sich in Häuten ab, die sich nicht wieder auflösen. Das Oxytetraldin verbindet sich direct mit Salzsäuregas ohne Wasserabscheidung. Gegen Jodwasserstoff und gegen Phosphorchlorid verhält es sich ähnlich wie das Oxytrialdin; das Phosphorchlorid wirkt noch schwieriger ein. Das *Oxalat*, mit weingeistiger entwässerter Oxalsäure gefällt, ist amorph, hygroscopisch, leicht in Wasser löslich und hat bei 140° getrocknet die Formel $C_8H_{13}NO \cdot C_2H_2O_4$. Das bei circa 130° getrocknete *Chloroplatinat* hat die Formel $(C_8H_{13}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Bei 150° färbt sich das zimmtbraune Salz schwarzbraun und verliert Salzsäure. Mit Pikrinsäure bildet die Base eine schön gelbe flockige Verbindung, die beim Erhitzen langsam abbrennt. Die Base verbindet sich auch mit Quecksilberchlorid, nicht aber mit den Chloriden von Eisen, Kupfer, Zinn oder mit Ferrocyankalium. Durch Erhitzen auf 140 bis 150° oder durch Behandlung mit Kali geht ein Theil des Oxytetraldins in weniger lösliches Oxypentaldin über:

$$5\,C_8H_{13}NO = 4\,C_{10}H_{15}NO + NH_3 + H_2O;$$

Oxypolyaldine.

wie auch Oxytrialdin bei 160° Oxytetraldin und wohl auch Oxypentaldin liefert.

Das *Oxypentaldin* $Є_{10}H_{15}N\Theta$ ist eine glänzende dunkelbraune amorphe Substanz, nicht hygroscopisch und kaum löslich in Wasser, löslich jedoch in Alkohol, in kohlensäurehaltigem Wasser und in den wässerigen Säuren, geruchlos und von schwach bitterm Geschmack. Chlorwasserstoff verbindet sich damit direct ohne Wasserabscheidung. Phosphorchlorid wirkt selbst in der Wärme nur wenig ein und es bildet sich dabei das Chlorhydrat der Base, während ein anderer Theil zerstört wird. Die Salze können durch Zusatz der Säuren zur weingeistigen Lösung der Base als braune amorphe, in Wasser lösliche Substanzen gefällt werden. Ueberschüssiges Wasser entzieht Säure. Das Pikrat wird aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats durch Natriumpikrat in gelben Flocken $Є_{10}H_{15}N\Theta \,.\, Є_6H_3(N\Theta_2)_3\Theta$ gefällt. Das Chloroplatinat ist ein brauner amorpher, in Wasser und Weingeist unlöslicher Niederschlag, der bei 140° getrocknet die Formel $(Є_{10}H_{15}N\Theta \,.\, HCl)_2 \,.\, PtCl_4$ hat und bei höherer Temperatur Salzsäure verliert. Das Oxypentaldin kann mit ziemlich concentrirter Kalilauge längere Zeit erhitzt werden, ohne daſs wesentliche Veränderung eintritt. — Man kann für alle diese Basen folgende Constitutionsformeln aufstellen:

$$Є_2\overset{''}{H_4}\begin{array}{l}\diagup NH_2\\ \diagdown \Theta H\end{array}$$

Aldehydammoniak.

$$\begin{array}{lcl} Є_2H_4 & - & NH \\ | & & | \\ Є_2H_4 & - & \Theta \end{array}$$

Oxydialdin (fehlendes Glied).

$$\begin{array}{lcl} Є_2\overset{'''}{H_3} & = & N \\ | & & | \\ Є_2H_4 & & | \\ | & & | \\ Є_2H_4 & - & \Theta \end{array}$$

Oxytrialdin.

$$\begin{array}{lcl} Є_2H_3 & = & N \\ | & & | \\ Є_2H_3 & & | \\ \| & & | \\ Є_2H_3 & & | \\ | & & | \\ Є_2H_4 & - & \Theta \end{array}$$

Oxytetraldin.

$$\begin{array}{lcl} Є_2H_3 & = & N \\ | & & | \\ Є_2H_2 & & | \\ \| & & | \\ Є_2H_3 & & | \\ | & & | \\ Є_2H_2 & & | \\ \| & & | \\ Є_2H_3 & - & \Theta \end{array}$$

Oxypentaldin.

Die allgemeine Formel für die aus der Condensation von n Aldehydmoleculen hervorgehenden Oxyaldine ist also $Є_{2n}H_{3n+5}N\Theta$. — Die schon von Babo, Heintz und Wislicenus beobachteten, bei der Darstellung obiger Basen auftretenden Nebenproducte hält Er für Trimethyl-

amin, Pyridin, Picolin u. s. w., aufserdem beobachtete Er theerige und ölige nicht basische Producte.

Oenanthaldine.

Erhitzt man, nach H. Schiff, *Hydrönanthylamid* (1) $N_2(C_7H_{14})_3$ mit Wasser mehrere Stunden lang zum Kochen, oder mit Wasser in geschlossener Röhre einen Tag lang auf 120 bis 130°, so ist in beiden Fällen Ammoniakentwickelung nachweisbar, ohne dafs die öligen Substanzen jedoch im Aeufsern verändert scheinen. Die mittelst Chlorcalcium getrockneten Substanzen destilliren bei sehr hoher Temperatur und nehmen dabei einen eigenthümlichen Geruch an. Das nur mit Wasser gekochte Präparat wird fast vollständig in *Triönanthoxaldin* $C_{21}H_{41}NO$ umgewandelt, während das mit Wasser bei 120 bis 130° behandelte Präparat wohl ein Gemenge von diesem Körper mit *Tetrönanthoxaldin* $C_{28}H_{53}NO$ liefert. Wird das Triönanthoxaldin in geschlossener Röhre einer höheren Temperatur ausgesetzt, so tritt weitere Veränderung ein. Die Oenanthaldine sind gelbe ölige Flüssigkeiten, welche sich allmälig röthlich färben, sich in Wasser nicht lösen und keine basischen Eigenschaften mehr besitzen. Die mit Salzsäure versetzte weingeistige Lösung giebt auch mit Platinchlorid kein Chloroplatinat. Die Destillation der Oenantholderivate mit Kalk liefert ebenfalls dem Chinolin sehr ähnlich riechende Substanzen in geringer Menge, der gröfste Theil verwandelt sich in Kohlenwasserstoffe. Bei der Oxydation mit Salpetersäure bilden sich Fettsäuren.

Acroleïnderivate.

Bezüglich der Einwirkung des weingeistigen Ammoniaks auf *Acroleïn* bestätigt H. Schiff die Angaben von Hübner und Geuther (2). Da Er weder mit Jodäthyl, noch mit Aldehyden Substitutionsproducte erhalten konnte, und nach Hübner und Geuther die Acroleïnbase auch bei Einwirkung von Ammoniak auf die Verbindung von

(1) Jahresber. f. 1864, 415. — (2) Jahresber. f. 1860, 305.

Acroleïnderivate.

Acroleïn mit Salzsäure (nach Schiff Allylidenchlorhydrin $C_3H_4\left\{\begin{matrix}\Theta H\\ Cl\end{matrix}\right)$ entsteht, hält Er sie für die tertiäre Base Diallylidendioxyallylamin $N_2\left\{\begin{matrix}2\,(\Theta_3H_4.\Theta H)\\ \Theta_3H_4\\ \Theta_3H_4\end{matrix}\right.$. Die Ersetzung des Hydroxyls durch Jod gelang nicht. Er erhielt nur harzige, mit Jod gemengte Massen. Die frisch bereitete noch feuchte Base absorbirt schweflige Säure und verwandelt sich in orangegelbes Sulfit (1).

Thialdine. Acrothialdin.

H. Schiff untersuchte auch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die *Aldehydammoniake*. — Ein Kolben mit mäfsig concentrirtem, mit Schwefelwasserstoff übersättigtem farblosem wässerigem Schwefelammonium wird mittelst schwarzen Caoutchouc's beweglich mit einem Rückflufsapparat verbunden. Man setzt den Kolben in Eiswasser und läfst durch das Schlangenrohr des Condensators kleine Mengen möglichst frischen Acroleïns zufliefsen, während man den Inhalt des Kolbens in drehende Bewegung versetzt. Jeder Acroleïnzusatz bewirkt unter Temperaturerhöhung die Bildung einer weifsen Masse. Man giebt nur so viel Acroleïn zu, dafs jedenfalls am Ende der Operation noch überschüssiges Schwefelammonium vorhanden ist. Die weifse Masse wird zerstofsen und mit neuem Schwefelammonium von beigemengtem Schwefel befreit, mit ammoniakalischem Wasser, dann mit Weingeist und zuletzt mit etwas Aether gewaschen. Man erhält so weifse campherartige, undeutlich krystallinische Stücke, zwischen den Zähnen knirschend, fast ohne Geschmack und von schwach knoblauchartigem Geruch, ungefähr vom spec. Gew. des Wassers. Das so erhaltene *Acrothialdin* $\Theta_9H_{13}NS_2 + 5\,H_2\Theta$, ist ein indifferenter Körper, unlöslich in Wasser, wird von Alkohol, Aether, Benzin und Chloro-

(1) Claus, Jahresber. f. 1862, 247.

form kaum angegriffen. Am Löslichsten ist es in Schwefelkohlenstoff; aber auch hierin löst sich nur wenig und die Lösung giebt beim Verdunsten glasartige farblose Stücke $\Theta_9H_{13}NS_2 + 3\,H_2\Theta$, wie auch die Verbindung $\Theta_9H_{13}NS_2 + 5\,H_2\Theta$ über Schwefelsäure $2\,H_2\Theta$ verliert. Die Verbindung mit 3 Mol. Wasser erleidet auch bei 100° keinen Wasserverlust; erhitzt man auf 120 bis 140° im Kohlensäurestrom, so entweicht Wasser und Schwefelwasserstoff, unter Hinterlassung eines gelben amorphen Rückstandes. Acrothialdin ist auch in Säuren nur sehr wenig löslich; verdünnte Salzsäure löst kaum 1 pC. Die Lösung wird durch Platinchlorid und Quecksilberchlorid gefällt. Der Quecksilberniederschlag ist weifs, färbt sich aber bald gelb. Auch der Platinniederschlag ist sehr veränderlich. — Erwärmt man Acrothialdin mit concentrirter Salzsäure, so zersetzt es sich wie Acrolammoniak. Auch bei längerem Kochen mit Wasser erfolgt Zersetzung. Freies Acroleïn konnte nicht bemerkt werden, aber es entwickelte sich ein unangenehm riechender Dampf. Mit einer alkalischen Lösung von Bleioxyd bildet sich beim Erhitzen Schwefelblei. Rauchende Salpetersäure zersetzt das Acrothialdin mit explosionsartiger Einwirkung, auch concentrirte Säure verwandelt unter sehr energischer Einwirkung allen Schwefel in Schwefelsäure. Das Acrothialdin bildet sich aus dem Acrylaldehyd nach der Gleichung:

Acrothialdin.

$$3\,\Theta_3H_4\Theta + NH_3 + 2\,H_2S = \Theta_9H_{13}NS_2 + 3\,H_2\Theta.$$

Wird reines, bei 151° siedendes und frisch in einer Kohlensäureatmosphäre rectificirtes *Oenanthol* mittelst einer Pipette über etwa 10 bis 15 Volume ziemlich concentrirten farblosen Schwefelammoniums geschichtet, so wird an der Berührungsfläche sogleich Wasserausscheidung beobachtet. Man verschliefst nun das dickwandige Gefäfs und schüttelt: es tritt Wärmeentwickelung ein und das Oenanthol ist bald fast gänzlich umgewandelt. Nach dem Abkühlen fügt man wenig concentrirten Ammoniaks zu, sättigt mit Schwefelwasserstoff und läfst einige Tage stehen. Die ab-

Oenanthothialdin.

Oenanthothialdin.

gehobene ölige Schicht wird mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und von Schwefelwasserstoff mit Kohlensäure befreit. Die reine Verbindung verwandelt sich mit verdünnter Salzsäure geschüttelt innerhalb 12 Stunden in eine weiſse Krystallmasse, während sonst eine mehr oder weniger teigige Masse entsteht. Das *Oenanthothialdin*, $\Theta_{21}H_{43}NS_2$, ist ein farbloses Oel von 0,896 spec. Gew. bei 24°, riecht eigenthümlich fade und lauchartig, ist unlöslich in Wasser, löslich in Weingeist, nicht ohne Zersetzung destillirbar, ohne Reaction auf Lackmus. An der Luft scheint es sich nicht wesentlich zu verändern. Es hat ausgesprochen basische Eigenschaften; mit einzelnen Säuren bildet es nur flüssige oder halbfeste Verbindungen, z. B. mit Salpetersäure und Phosphorsäure. Beim obenerwähnten Schütteln mit Salzsäure bildet sich das *Chlorhydrat* $\Theta_{21}H_{43}NS_2 . HCl$; es ist in Wasser unlöslich und krystallisirt aus Weingeist in langen farblosen Nadeln, die leicht schmelzen und dann krystallinisch erstarren. Das *Sulfat* $(\Theta_{21}H_{43}NS_2)_2 . S\Theta_4H_2$ wird ebenso als weiſse Krystallmasse erhalten, die sich mit warmer Chlorbaryumlösung in Baryumsulfat und Oenanthothialdinchlorhydrat umsetzt (1). — Platinchlorid

(1) Schiff beabsichtigte, die Thialdine durch Einwirkung von Ammoniak auf die geschwefelten Aldehyde darzustellen, fand aber, daſs die aus Valeral, Benzaldehyd und Oenanthol mittelst Schwefelwasserstoff erhaltenen Schwefelkörper von Ammoniak nicht verändert werden, sich nicht mit den alkalischen Bisulfiten verbinden und überhaupt nicht mehr die Eigenschaften der Aldehyde besitzen. — Die Einwirkung des Oenanthols auf Schwefelwasserstoff geht sehr langsam vor sich, etwas schneller, wenn man durch Auflösen von 1 pC. Phosphorchlorid etwas $\Theta_7H_{14}Cl_2$ erzeugt. Da sich bei nachheriger Einwirkung des Schwefelwasserstoffs keine Salzsäure entbindet, so ist zu vermuthen, daſs sich das Chlorid stets zersetzt und die Salzsäure neues Oenanthol in Chlorid verwandelt. — Man erhält aus dem Product durch Rectification ein Destillat zwischen 200 bis 250° von 0,875 spec. Gewicht bei 23° : ein aldehydisches Sulfinoxyd $S\left\{\begin{matrix}\Theta_7H_{14}\\ \Theta_7H_{14}\end{matrix}\right\}\Theta$. Eine nicht sehr abweichende Zusammensetzung zeigt das Destillat von 250 bis 270°, eine gröſsere Abweichung der von 270 bis 300° übergehende Antheil.

Oenanthothialdin.

bewirkt Zersetzung. Läfst man einige Tropfen des Thialdins auf gepulvertes Silbernitrat fallen, so erfolgt Deflagration. Es entwickelt sich Oenanthol und der Rückstand besteht aus Schwefelsilber. Mehr oder weniger erhitzt sich das Thialdin auch mit dem Nitrat, dem Chlorid und dem gelben Oxyd des Quecksilbers und mit Bleisuperoxyd. — Erhitzt man die Base mit saurem schwefligs. Natron, so erhält man unter Schwefelabscheidung *Natriumönantholbisulfit.* Beim Erhitzen auf 110° mit wässeriger schwefliger Säure entstehen unter Schwefelabscheidung schwefligs. und schwefels. Ammoniak und Oenanthol. Aufserdem bildet sich noch *Diseptenoxysulfid* (1) bei beiden Behandlungen, welches mittelst Aether vom Oenantholbisulfit getrennt werden kann. Beim Erhitzen mit ammoniakalischem Wasser in zugeschmolzenen Röhren bildet sich Schwefelammonium, Oenanthol und Diseptenoxysulfid. — Mit Jodwasserstoff verbindet sich die Base in der Kälte zu einem krystallinischen Jodhydrat. Beim Erwärmen mit concentrirtem wässerigem Jodwasserstoff erfolgt zuerst Abscheidung von Jod, das jedoch wieder aufgenommen wird, während Schwefel sich abscheidet. Eine Lösung von Jod in Jodwasserstoff bewirkt sogleich Schwefelabscheidung. Das dickflüssige Product, mit Jodkaliumlösung, dann mit Salzsäure und endlich mit Kali gewaschen, ist ein braunes Oel, wahrscheinlich $Ɵ_{21}H_{40}JN$, das auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure reichlich Jod abscheidet, aber keine basischen Eigenschaften hat. — Aldehyde wirken bei 100° nicht auf das Oenanthothialdin ein. Mit Oenanthol auf 160° erhitzt erfolgt Zersetzung, unter Bildung von Oenanthoxaldinen und Diseptenoxysulfid. — Jodäthyl vereinigt sich in gelinder Wärme mit dem Thialdin zu einer nicht krystallisirenden Verbindung; erhitzt man mit Jodäthyl auf 100°, so erfolgt Jodabscheidung und Zersetzung. Erhitzt man längere Zeit

(1) Siehe die Note S. 724.

Oenanthothialdin. mit Jodmethyl auf 110°, so bemerkt man beim Oeffnen starken Mercaptangeruch; doch gelang es nicht, Mercaptan oder Schwefeläthyl aus der braunen Masse zu erhalten. — Mit Anilin mischt es sich in jedem Verhältnifs ohne Erwärmung. Bei mittlerer Temperatur entwickelt das Gemisch sehr langsam Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Erhitzt man 1 Mol. Oenanthothialdin mit 2 Mol. wasserhaltigem rectificirtem Anilin, so entsteht *Diseptendiphenamin* $N_2\left\{\begin{matrix}2\,\text{Є}_7H_{14}\\2\,\text{Є}_6H_5\end{matrix}\right.$ und auf Kosten des Wassers etwas Diseptenoxysulfid. Bei Anwendung von überschüssigem wasserfreiem Anilin bildet sich nur Diseptendiphenamin, ist dagegen Oenanthothialdin im Ueberschufs, so bildet sich neben Diseptendiphenamin noch ein bei etwa 100° siedender, wie die Base selbst riechender Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Rubien's *Septin* Є_7H_{12} (1). — Mit Phosphorchlorid tritt schwache Erwärmung ein; vermeidet man dieselbe, so löst sich allmälig etwa ein gleiches Gewicht Phosphorchlorid, ohne dafs sich Salzsäure entwickelte. Die Flüssigkeit wird ölig, gelb, ohne sich jedoch beim Stehen weiter zu verändern. Versetzt man dann allmälig mit kleinen Wassermengen, so tritt Erhitzung und Entwickelung von Salzsäure ein, unter Bildung von phosphors. Oenanthothialdin, dem geringe Mengen eines kohlenstoffreicheren und schwefelärmeren Körpers beigemengt sind.

Valerothialdin. Schiff stellte auch das von Beifsenhirtz (2) und von Parkinson (3) durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Valeralammoniak erhaltene *Valerothialdin* $\text{Є}_{15}H_{31}NS_2$ durch Einwirkung von überschüssigem, gesättigtem, farblosem Schwefelammonium auf Valeraldehyd dar. Die Base ist dickflüssiger als Oenanthothialdin, und wird, Beifsenhirtz's Angabe entgegen, bei der Destillation

(1) Jahresber. f. 1866, 533. — (2) Jahresber. f. 1854, 496. — (3) Ebendaselbst.

Valerothialdin.

etwas zersetzt. — Auch hier wird durch Platinchlorid sehr leicht Valeral zurückgebildet. Bei der Einwirkung von gepulvertem Silbernitrat erfolgt ebenfalls energische Reaction, welche das Valeral zu Valeriansäure oxydirt. Bei dem Erhitzen mit verdünnter wässeriger schwefliger Säure bildet sich Valeral neben geschwefelten Valeralderivaten und Oxyvaleraldinen. Mit Anilin bildet sich hauptsächlich Diquintendiphenamin $N_2\begin{cases}2\,C_5H_{10}\\2\,C_6H_5\end{cases}$. Valerothialdin verbindet sich mit Jodäthyl zu einer nicht krystallisirten Jodverbindung. Bei 100° erfolgt Abscheidung von Jod. Oenanthol ist auf Valerothialdin ohne Einwirkung.

Auch das *Thiacetonin* kann direct durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Aceton erhalten werden. Es scheidet sich meistens in öliger Form ab und mufs nach Städeler's (1) Vorschrift gereinigt werden. Einige Male schied sich zuerst ein Oel ab, welchem nach etwa 14 Tagen eine ziemlich reichliche Krystallisation folgte.

Schiff gelangt durch theoretische Schlüsse zu der Formel $N\begin{cases}C_nH_m.SH\\C_nH_{m-1}\\C_nH_m.SH\end{cases}$ für die von den Aldehyden C_nH_mO abgeleiteten Thialdine. Die Bildung der Thialdine scheint eine allgemeine Reaction der Aldehyde zu sein, doch nicht unbedingt characteristisch für dieselben, da das Thiacetonin $N\begin{cases}C_3H_6.SH\\C_3H_5\\C_3H_6.SH\end{cases}$ ein von dem Aceton abgeleitetes Thialdin repräsentirt. Die allgemeine Formel deutet an, dafs die Ersetzung des Schwefels durch Sauerstoff zu Oxyaldinen führt.

Carbothialdine.

An die Thialdine schliefsen sich die unter Einwirkung von Ammoniak und Schwefelkohlenstoff entstehenden Körper an: Carbothialdin, dessen Constitution vielleicht durch

(1) Jahresber. f. 1859, 352.

Carbothialdine.

$$C \begin{cases} N - C_2H_4 . SH \\ N - C_2H_4 . SH \end{cases}$$

ausgedrückt ist, und Carbothiacetonin (1), vielleicht :

$$CS'' \begin{cases} N(C_3H_6 . SH) \\ C_3H_6 \\ N(C_3H_6 . SH) \end{cases}$$

Auch das *Oenanthol* bildet mit Ammoniak und Schwefelkohlenstoff farblose Prismen eines ähnlichen Körpers, welchem der Schwefel mit Leichtigkeit unter Rückbildung von Oenanthol entzogen werden kann. — Im Allgemeinen sind die bei Zerstörung der Thialdine durch trockene Destillation entstehenden Producte dieselben, wie bei Zerstörung der entsprechenden Oxyaldine.

Aldehydin. A. Baeyer (2) erhielt durch Erhitzen von Aldehydammoniak mit Harnstoff eine neue, *Aldehydin* genannte flüchtige Base. E. Ador und A. Baeyer (3) haben diese nun näher untersucht und gefunden, dafs die Ausbeute beträchtlicher ist, wenn man Aldehydammoniak mit Harnstoff und essigs. Ammoniak auf 120 bis 130° erhitzt. Es geht dabei neben einer wässerigen Flüssigkeit ein Oel über, das bei 175° siedet und die Zusammensetzung $C_8H_{11}N$ besitzt. Das Aldehydin ist leichter als Wasser, löst sich darin wenig und besitzt einen starken betäubenden Geruch nach Coniin. Ein Versuch, es mittelst Natriumamalgam durch Wasserstoffeinführung in Coniin zu verwandeln, gelang nicht. Es giebt mit Salzsäure ein sehr leicht lösliches, in Nadeln krystallisirendes Salz, mit Platinchlorid verharzt es sich; Ferridcyankalium und salpeters. Quecksilber (sic) geben

(1) Vgl. E. Mulder im Jahresber. f. 1867, 397 und in diesem Ber. S. 650. — (2) Vorläuf. Mitth. Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, 94; Chem. Centr. 1868, 478. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 189; Zeitschr. Chem. 1868, 724; Chem. Centr. 1868, 1072.

Aldehydin.

einen krystallinischen Niederschlag. Es entsteht aus dem Aldehydammoniak nach der Gleichung :

$$4\,CH_3 . CH(NH_2)(OH) = NC_8H_{11} + 3\,NH_3 + 4\,H_2O.$$

Das Aldehydin ist nach den Versuchen von L. Hermann nur ein schwaches Gift und wirkt narcotisch auf das Centralsystem.

Cholin.

Ad. Wurtz, welcher das Cholin zuerst (1) aus salzs. Aethylenoxyd und Trimethylamin synthetisch darstellte, hat jetzt (2) diese Base durch directe Einwirkung von Aethylenoxyd auf wässeriges Trimethylamin erhalten, und seine Identität mit dem aus dem Gehirn dargestellten Cholin (3) bestimmt nachgewiesen. Wie Strecker (4) mitgetheilt hat, entsteht bei dem Einleiten von Trimethylamin in *salzs. Aethylenoxyd* zunächst salzs. Trimethylamin (und vermuthlich Aethylenoxyd) und diese wirken beim Erhitzen in verschlossenen Röhren gegenseitig auf einander und bilden so salzs. Cholin (Trimethyloxäthylammoniumchlorid). Läfst man eine wässerige Mischung von Aethylenoxyd und Trimethylamin 24 Stunden stehen, so ist der Geruch nach Methylamin verschwunden, und durch Sättigen mit Salzsäure und Fällen mit Goldchlorid erhielt Wurtz das characteristische *Cholin-Goldchlorid*, $C_5H_{14}NOCl . AuCl_3$. Wurtz überzeugte sich ferner, dafs das synthetisch dargestellte Cholin beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in das von Baeyer (5) beschriebene *Trimethyljodäthylammoniumjodid* $C_5H_{13}NJ_2$ übergeht. Das freie Cholin läfst sich in verdünnter Lösung unzersetzt kochen, in concentrirter Lösung,

(1) Jahresber. f. 1867, 492. — (2) Compt. rend. LXVI, 772; Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 197; Zeitschr. Chem. 1868, 422; Chem. Centr. 1868, 481; J. pr. Chem. CV, 409; Instit. 1868, 147. — (3) Wir behalten die Bezeichnung Cholin für diese Base bei, da das zuerst beschriebene *Neurin* (Jahresber. f. 1865, 648) ein *Gemenge* zweier Basen war, von denen nur die *eine* mit Cholin identisch ist. — (4) Zeitschr. Chem. 1868, 219. — (5) Jahresber. f. 1866, 417.

Cholin. namentlich beim völligen Verdampfen, wird es in Trimethylamin und Aethylenalkohol zerlegt :

$$C_5H_{15}NO_2 = C_2H_6O_2 + C_3H_9N.$$

Vielleicht tritt hierbei etwas Aethylenoxyd auf; denn zuletzt destillirte über 200° eine kleine Menge einer Flüssigkeit über, welche aus Polyäthylenalkoholen zu bestehen schien, die sich bekanntlich durch Einwirkung von Aethylenoxyd auf Aethylenalkohol bilden. Ferner fand sich im Destillat etwas Cholin vor, welches vermuthlich aus Aethylenoxyd und Trimethylamin neu gebildet war.

Lecithin. C. Diakonow (1) hat das *Lecithin* (2) aus Eidotter isolirt, indem Er Eidotter erst mit Aether auszog, den Rückstand mit Wasser schüttelte und das Ungelöste mit absolutem Weingeist bei 40 bis 45° behandelte. Diese Lösung hinterliefs beim Verdunsten in gelinder Wärme eine schleimige, beim Trocknen wachsartig werdende Masse, welche wiederholt mit absolutem Weingeist ausgezogen wurde. Durch Abkühlen der Lösungen in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz schied sich das Lecithin als wachsartige gelblichweifse, sehr hygroscopische Masse aus, die in Weingeist und in Aether löslich ist, in Wasser aber nur kleisterartig aufquillt. Durch Kochen mit Barytwasser zerlegt es sich in sich abscheidenden stearins. Baryt, eine Lösung von glycerinphosphors. Baryt und Cholin (Neurin). Diakonow betrachtet deshalb das Lecithin als eine *salzartige* Verbindung von Distearylglycerylphosphorsäure mit Cholin, und da die hiernach berechnete Zusammensetzung namentlich im Kohlenstoffgehalt nicht genau mit der Analyse übereinstimmt, so nimmt er noch 1 Mol. (? aq.) Wasser darin an, und giebt somit für das Lecithin die Formel $C_{44}H_{90}NPO_9 + aq.$ Diako-

(1) Centralbl. f. d. med. Wiss. 1868, 2, 434; Chem. Centr. 1868, 140, 515; Bull. soc. chim. [2] X, 306. — (2) Vgl. Gobley, Jahresber. f. 1851, 589.

Lecithin.

now (1) fand ferner, dafs das Lecithin des Gehirns mit dem obigen genau übereinstimmt, namentlich bei der Zerlegung mit Baryt Stearinsäure, Glycerinphosphorsäure und Cholin liefert.

Diakonow hat hiernach die Ansicht ausgesprochen, dafs das *Protagon* Liebreich's (2) ein Gemenge von *Lecithin* und *Cerebrin* sein möchte, indem es hinsichtlich seiner Zusammensetzung zwischen beiden stehe. Der bei der Zersetzung des Protagons mit Säuren entstehende Zucker (3) weise ferner auf Cerebrin, da nur dieses, nicht das Lecithin ein Glucosid sei.

A. Strecker (4) hat gefunden, dafs das Lecithin keine salzartige Verbindung von Cholin ist, sondern selbst noch die Eigenschaften einer *Base* zeigt. Er behandelte Eidotter mit einer Mischung von Aether und Weingeist, destillirte bei gelinder Wärme den Aether gröfstentheils ab und vermischte die von ausgeschiedenen Fetten abfiltrirte Lösung mit einer weingeistigen, salzsäurehaltigen Lösung von Platinchlorid. Der hierbei in gelblich-weifsen Flocken sehr reichlich sich abscheidende Niederschlag backt beim Schütteln zusammen, so dafs man die Flüssigkeit von ihm abgiefsen kann. Er ist ein Platindoppelsalz des Lecithins, löslich in Aether (5), Chloroform, Benzol und

(1) Centralbl. f. d. med. Wiss. 1868, 97; Chem. Centr. 1868, 169. — (2) Jahresber. f. 1865, 647. — (3) Jahresber. f. 1867, 808. — (4) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 77; Zeitschr. Chem. 1868, 437; Chem. Centr. 1868, 516; Bull. soc. chim. [2] XI, 258. — (5) Die Angabe von Hoppe-Seyler (Med.-chem. Unters. III, 411), dafs beim Auflösen des ersten Niederschlags in Aether ein nicht unbedeutender Theil desselben ungelöst zurückbleibe, habe ich nie beobachtet. Es ist aber leicht verständlich, dafs wenn man durch zu starkes Erwärmen einen Theil des Lecithins zersetzt hat, Cholinplatinchlorid zurückbleiben mufs. Ich habe stets, auch bei Fällung von 50 Grm. Platindoppelsalz, nur so kleine Spuren ungelöst erhalten, dafs sie sich von dem Papier nicht abnehmen liefsen. Die Angabe, dafs das Lecithin zum grofsen Theil durch Fällung mit Platinchlorid zerlegt werde, widerspricht durchaus meinen Erfahrungen. *A. S.*

Lecithin. Schwefelkohlenstoff, aus welchen Lösungen er durch Weingeist wieder gefällt wird.

Auch durch eine Auflösung von Chlorcadmium in Weingeist wird das Lecithin aus dem ätherweingeistigen Auszug des Eidotters gefällt. Damit sich nicht freies Chlorcadmium beimenge, mufs der Aether ziemlich durch Erwärmen entfernt werden. Der Niederschlag ist in Aether und Weingeist unlöslich und läfst sich daher durch Auswaschen leicht von Fett befreien. In salzsäurehaltigem Weingeist löst er sich auf. Leitet man in letztere Lösung (oder in die ätherische Lösung des Platindoppelsalzes) Schwefelwasserstoff, so werden die Metalle ausgefällt und man erhält Lösungen von *salzs. Lecithin*, die beim Verdunsten eine wachsartige Masse hinterlassen. Man kann die Salzsäure der weingeistig-ätherischen Lösung durch Schütteln mit Silberoxyd entziehen, doch löst sich dann Silber auf, welches wieder durch Schwefelwasserstoff ausgefällt werden mufs, um das Lecithin in freiem Zustand zu erhalten.

Das Lecithin ist in freiem Zustande, aber auch in seinen Verbindungen leicht veränderlich; beim langen Stehen der Aetherlösung des Lecithinplatinchlorids scheidet sich allmälig etwas Cholinplatinchlorid ab, doch erfolgt diese Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur äufserst langsam. Die weingeistige Lösung von salzs. Lecithin scheidet allmälig einen fettartigen Körper in Oeltropfen ab. Rasch erfolgt die Zersetzung beim Kochen mit starken Basen, z. B. mit Barytwasser. Eine weingeistige Lösung von salzs. Lecithin scheidet beim Eintröpfeln in kochendes Barytwasser ein schmieriges Barytsalz ab, das aus Barytsalzen von fetten Säuren und Oelsäure [zugleich auch von Glycerinphosphorsäure (1)] besteht. Die abfiltrirte

(1) Der glycerinphosphors. Baryt wird aus seiner wässerigen Lösung durch überschüssiges Barytwasser als basisches Salz gröfstentheils gefällt.

Lecithin.

Lösung gab nach dem Ausfällen des Barythydrats mit Kohlensäure und Eindampfen bei der Behandlung mit Weingeist einen Rückstand von *glycerinphosphors. Baryt*, während die Lösung durch Fällen mit Platinchlorid einen reichlichen Niederschlag gab, der als *Cholin-Platinchlorid* durch die Analyse und Eigenschaften erkannt wurde.

Die unlöslichen Barytsalze schieden bei der Zersetzung mit Salzsäure fette Säuren und Oelsäure (1) ab, während Glycerinphosphorsäure in Lösung überging. Die für sich auf die bekannte Weise dargestellte Oelsäure zeigte die characteristischen Eigenschaften derselben und wurde überdiefs der Barytgehalt ihres Barytsalzes mit dem des ölsauren Baryts übereinstimmend gefunden. Die festen Säuren sind nach der Angabe von Strecker ein Gemenge, worin besonders *Margarinsäure* (Palmitinsäure) vorherrscht. Er fand den Schmelzpunkt der Mischung bei 56°,7. Der geringen Menge halber gelang Ihm eine Trennung derselben nach dem Verfahren von Heintz (2) nicht. Strecker bemerkt hiernach, dafs es nicht *ein* Lecithin giebt, sondern *viele*, welche die verschiedenen Fettsäureradicale und das Radical der Oelsäure (oder Oelsäuren) enthalten können.

Die Analyse des Platinniederschlags gab annähernd der Formel $\Theta_{42}H_{83}NP\Theta_8Cl + PtCl_2$ entsprechende Resultate, und auch die Analyse der Cadmiumverbindung (nach Abzug des Chlorcadmiums) stimmt nahezu mit den aus der Formel $\Theta_{42}H_{84}NP\Theta_9$ berechneten Werthen überein, welche sich aus den Spaltungsproducten in folgender Weise ableitet:

Glycerinphosphorsäure		Cholin		Oelsäure		Margarinsäure			Lecithin
$\Theta_3H_9P\Theta_6$	+	$\Theta_5H_{15}N\Theta_2$	+	$\Theta_{18}H_{34}\Theta_2$	+	$\Theta_{16}H_{32}\Theta_2$	$- 3H_2\Theta$	=	$\Theta_{42}H_{84}NP\Theta_9$.

(1) Diakonow (Chem. Centr. 1868, 516) hat später, wie Gobley schon längst, auch das Auftreten von Oelsäure bei der Zersetzung des Lecithins beobachtet. — (2) Jahresber. f. 1851, 639.

Lecithin. Strecker nimmt hierbei an, dafs das Cholin, welches einerseits ein Alkohol, andererseits eine Base ist, wie es das Schema :

$$\begin{array}{l} CH_2 . OH \\ | \\ CH_2 . N(CH_3)_3 . OH \end{array}$$

zeigt, durch seine Alkoholseite mit der Glycerinphosphorsäure verbunden sei, die ihrerseits wieder die Radicale der fetten Säuren enthalte, und giebt *beispielsweise* folgende Structurformel eines Lecithins :

$$\begin{array}{l} CH_2 - O - PO\begin{cases} OC_3H_5\begin{cases} O . C_{16}H_{31}O \\ O . C_{18}H_{33}O \end{cases} \\ OH \end{cases} \\ | \\ CH_2 . N(CH_3)_3 . OH. \end{array}$$

Diesem Schema zufolge sollte das Lecithin zugleich als Säure functioniren können. In der That gab die alkoholische Lösung des Lecithins mit weingeistiger Kalilauge einen weifsen Niederschlag. Diakonow, der diese Fällung auch beobachtete, glaubt, dafs hierbei Cholin ausgetreten sei.

Anilin. Nach Chevrier (1) erfolgt die schon von H. Schiff (2) beobachtete Reaction zwischen Phosphorsulfochlorid und Anilin, unter heftiger Wärmeentwickelung, zwischen 1 Mol. des ersteren und 6 Mol. Anilin. Das Product hat Butterconsistenz, ist leicht schmelzbar, geruchlos und hinterläfst bei der Behandlung mit Wasser, welches salzs. Anilin aufnimmt, das *Triphenylsulfotriphosphamid*, $N_3, PS, (C_6H_5)_3, H_3$, als harten brüchigen gelben Körper vom Aussehen des Colophoniums und dem spec. Gewicht 1,34. Dasselbe schmilzt bei 78°, beginnt bei 200° sich unter Entwickelung von Anilin zu zersetzen und ist mit rufsender Flamme verbrennlich. Von Wasser wird es selbst in der Siedehitze weder gelöst noch angegriffen, von Alkohol aber besonders in der Wärme leicht gelöst. Rauchende Salpetersäure

(1) In der S. 191 angeführten Notiz. — (2) Jahresber. f. 1857, 99.

oxydirt es mit Heftigkeit unter Bildung von Schwefelsäure, Phosphorsäure und Pikrinsäure.

Bichloranilin.

C. Lesimple (1) hat über einige Substitutionsproducte des Anilins Mittheilungen gemacht. *Bichloranilin* (2), $C_6H_5Cl_2N$, aus Bichlornitrobenzol durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure gebildet, krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln, schmilzt bei 50° und siedet bei 250° fast unzersetzt. In Weingeist oder Aether ist es sehr leicht löslich. Mit Schwefelsäure und Salpetersäure übergossen färbt es sich roth. Von den Salzen dieser Base wird angegeben, dafs das salzs. Salz in Nadeln krystallisirt, das schwefels. Salz, durch Auflösen der Base in concentrirter Schwefelsäure bereitet, Krystallschuppen bildet; ebenso krystallisirt das salpeters. Salz. Es läfst sich hiernach nicht entscheiden, ob obiges Bichloranilin identisch ist mit den früher von Hofmann, sowie von Griefs (3) erhaltenen isomeren Basen.

Tetrachloranilin.

Tetrachloranilin, $C_6H_3Cl_4N$, aus Tetrachlornitrobenzol mit Zinn und Salzsäure erhalten, bildet äufserst feine, voluminöse weifse Nadeln, die am Licht sich röthen. Es schmilzt bei 90°. In Wasser ist es unlöslich, in heifsem Weingeist, Aether und Benzol ziemlich löslich. Starke Mineralsäuren lösen es auf, lassen aber auf Zusatz von Wasser es wieder fallen. Es ist geruchlos. Mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure färbt es sich grasgrün.

Carbanilidsäureäther.

Th. Wilm und G. Wischin (4) liefsen zu 2 Mol. Anilin in einem Kolben mit aufsteigendem Kühler tropfenweise 1 Mol. Phosgenäther fliefsen, wobei das Ganze kry-

(1) J. pr. Chem. CIII, 369 u. 376; Zeitschr. Chem. 1868, 226, 227; Bull. soc. chim. [2] X, 266. — (2) Jungfleisch erwähnt (in der S. 342 angeführten Abhandlung) ebenfalls kurz dieser Base, deren Schmelzpunkt zu 50° und deren Siedepunkt bei 251° angegeben wird. — (3) Jahresber. f. 1862, 337. — (4) Chem. Soc. J. [2] VI, 192; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 157; Chem. Centr. 1868, 665; Bull. soc. chim. [2] XI, 262.

Carbanilid-säureäther.

stallinisch erstarrte. Es wurde noch im Wasserbad erwärmt, zur Entfernung von überschüssigem Anilin mit salzsäurehaltigem Wasser übergossen und mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen; man erhielt Krystalle von *Carbanilidsäureäther* nach der Gleichung :

$$\Theta\begin{cases}\text{Cl}\\ \text{Є}\Theta\\ \text{Є}_2\text{H}_5\end{cases} + 2\,\text{N}\begin{cases}\text{Є}_6\text{H}_5\\ \text{H}\\ \text{H}\end{cases} = \text{N}\begin{cases}\text{Є}_6\text{H}_5\\ \text{H}\\ \text{Є}\Theta\,.\,\Theta\,.\,\text{Є}_2\text{H}_5\end{cases} + \text{N}\begin{cases}\text{Є}_6\text{H}_5\\ \text{H}\\ \text{H}\end{cases},\ \text{HCl}.$$

Die Verbindung wird zur Reinigung entweder mit vielem Wasser ausgekocht und rasch filtrirt, oder besser nach dem Trocknen direct abdestillirt. Sie ist fast unlöslöslich in kaltem, etwas löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, geht mit den Wasserdämpfen reichlich über, schmilzt bei 51°,5 bis 52°, ist unzersetzt flüchtig und siedet bei 237 bis 238°. Die Säure läfst sich daraus nicht darstellen. Mit Barytwasser und mit Jodwasserstoff zersetzt sich die Verbindung. Sie ist der Anthranilsäure, resp. deren Aether nur isomer und verhält sich den Urethanen analog, dagegen wahrscheinlich identisch mit dem Körper, den Hofmann (1) aus Carbanil oder Anilocyansäure mit Alkohol erhielt. Mit Kalilauge bildet sich zuerst Alkohol, Kohlensäure und Anilin, letzteres wirkt auf den unzersetzten Theil ein und bildet *Diphenylharnstoff*, der auf diese Weise leicht rein erhalten werden kann. Er unterscheidet sich von Hofmann's Carbanilid (2) nur durch den Siedepunkt von 225° statt 205° und durch geringere Löslichkeit in Alkohol. Eben so erhält man Diphenylharnstoff durch Erhitzen von Anilin und Carbanilidsäureäther auf 160°. Beim Erhitzen von Ammoniak mit Carbanilidsäureäther erhält man nur Anilin und Harnstoff. Eben so wird Diphenylcarbamid durch Erhitzen von Aethylurethan mit Anilin erhalten, wobei sich wahrscheinlich zuerst Monophenylharnstoff bildet, der durch Anilin in Diphenylharnstoff verwandelt wird.

(1) Jahresber. f. 1849, 365. — (2) Jahresber. f. 1849, 355.

Anilidoacetanilid.

Erhitzt man, nach G. Wischin und Th. Wilm (1), *Monochloressigäther* (1 Mol.) mit überschüssigem *Anilin* (etwa 4 Mol.) und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 130 bis 140°, so besteht der Röhreninhalt nachher aus zwei Schichten, einer wässerigen, welche salzs. Anilin enthält, und einer dunkelen öligen, welche bei längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Wird diefs Oel zur Entfernung von Anilin mit Salzsäure geschüttelt, hierauf mit viel Wasser zum Sieden erhitzt und heifs filtrirt, so setzt das Filtrat beim Erkalten weifse Krystallnadeln ab. Diese sind in kaltem Wasser kaum löslich und schmelzen bei 107°. Sie haben die Zusammensetzung $G_{14}H_{14}N_2\Theta$ und stellen das Anilid der Anilidoessigsäure, das *Anilidoacetanilid*, $\left.\begin{matrix}G_2H_2(NH.G_6H_5)\Theta \\ G_6H_5.H\end{matrix}\right\}N$, vor. Dieses bildet sich nach der Gleichung :

$$\left.\begin{matrix}G_2H_2ClO \\ G_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + 2\,N\left\{\begin{matrix}G_6H_5 \\ H_2\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}G_2H_2(NH.G_6H_5)\Theta \\ G_6H_5.H\end{matrix}\right\}N + G_2H_6\Theta + HCl.$$

Benzoylsulfanilsäure.

Die Benzoylsulfanilsäure erhielten A. Engelhardt und P. Latschinoff (2) durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf *Benzanilid* :

$$G_6H_6(G_7H_5\Theta)N + S\Theta_3 = G_6H_5(S\Theta_3H)(G_7H_5\Theta)N,$$

sowie durch Einwirkung des Benzoylchlorids auf *Sulfanilsäure* und deren Salze :

$$G_6H_6(S\Theta_3H)N + G_7H_5\Theta.Cl = G_6H_5(S\Theta_3H)(G_7H_5\Theta)N + HCl.$$

Zur Darstellung aus Benzanilid leitet man in einen mit Schnee gekühlten Kolben auf dasselbe wasserfreie Schwefelsäure, wobei eine braune zähe Masse erhalten wird. Diese wird noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, in Wasser gelöst, die filtrirte Lösung kochend mit kohlens. Baryt gesättigt, worauf beim Erkalten der in kaltem Wasser fast unlösliche *benzoylsulfanils. Baryt* als

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 74; Bull. soc. chim. [2] X, 133. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 266; Bull. soc. chim. [2] X, 277.

Benzoylsulf-anilsäure.

weifser Niederschlag in kleinen Schuppen und platten Nadeln sich ausscheidet. Doch erhält man so nur wenig Benzoylsulfanilsäure. Die von dem Barytsalz abfiltrirte Lösung enthält leicht lösliche, nicht krystallisirende Salze anderer Säuren. Beim Erwärmen des sulfanils. Kali's mit einem Ueberschufs von Benzoylchlorid geht die Reaction ganz glatt vor sich : es entwickelt sich Salzsäure und man erhält fast die theoretische Menge des benzoylsulfanils. Kali's. Das erhaltene Product wird mit Aether von Benzoylchlorid befreit und das Kalisalz aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Die freie Benzoylsulfanilsäure zersetzt sich leicht unter Bildung von Benzoësäure, so dafs sie schwierig rein darzustellen ist :

$$C_6H_5(SO_3H)(C_7H_5O)N + H_2O = C_6H_6(SO_3H)N + C_7H_6O_2.$$

Sie ist leicht löslich in Wasser, sowie in Weingeist, unlöslich in Aether und krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen in feinen Nadeln. Durch Zersetzen des Kalisalzes mit Salzsäure wurde sie als Niederschlag in Nadeln erhalten, aber auch hier nicht völlig rein. Sie bildet sich auch beim Erwärmen von Sulfanilsäure mit Benzoylchlorid, doch erhält man so nur eine kleine Menge derselben. — Das *Kalisalz*, $C_6H_5(SO_3K)(C_7H_5O)N + 1\frac{1}{2} H_2O$, ist weifs, leichtlöslich in heifsem, schwerlöslich in kaltem Wasser. Eine heifse Lösung gesteht deshalb zu einer Masse von schönen glänzenden Blättchen oder platten Nadeln. — Das *Kalksalz*, $C_6H_5(SO_3Ca)(C_7H_5O)N$, wird durch Chlorcalcium aus dem Kalisalz als in kochendem Wasser löslicher Niederschlag erhalten. Beim Erkalten der heifsen Lösung scheidet es sich in Nadeln aus. Beim Eindampfen einer wässerigen, Chlorcalcium enthaltenden Lösung scheidet sich das Salz in glänzenden wasserfreien Blättchen aus. — Das *Magnesiasalz* wird analog als weifses Pulver erhalten, schwerlöslich in kaltem Wasser, leichtlöslich in kochendem. Es scheidet sich aus der heifsen Lösung beim Erkalten

Benzoylsulfanilsäure.

in schönen glänzenden Blättchen aus. — Das *Barytsalz*, $C_6H_5(SO_3Ba)(C_7H_5O)N + 2H_2O$, wird als weifses Pulver gefällt, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwerlöslich in kochendem. Das aus Benzanilid und wasserfreier Schwefelsäure erhaltene Salz zeigte dieselbe Zusammensetzung. Beim Erkalten einer kochenden Lösung scheidet sich das Salz in glänzenden Blättchen, manchmal in Schuppen und platten Nadeln aus. — Das *Kupfersalz*, $C_6H_5(SO_3Cu)(C_7H_5O)N$, scheidet sich beim Zusammenbringen einer heifsen Lösung des Kalisalzes mit Kupfervitriol beim Erkalten des Gemisches in grünlichen platten Nadeln aus. — Das *Bleisalz*, $C_6H_5(SO_3Pb)(C_7H_5O)N + 2H_2O$, ist ein weifser, in kaltem Wasser schwer, in kochendem leichter löslicher Niederschlag. Beim Erkalten einer heifs gesättigten Lösung krystallisirt es in glänzenden Blättchen. — Das *Silbersalz*, $C_6H_5(SO_3Ag)(C_7H_5O)N$, ist ebenfalls ein weifser, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leichter löslicher Niederschlag, der aus der heifs gesättigten Lösung in glänzenden Nadeln krystallisirt. — Obgleich die Verfasser vergebens versuchten, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf benzoylsulfanils. Kali ein Salz einer Dibenzoylsulfanilsäure darzustellen, lassen sie es dennoch unentschieden, ob der Sulfanilsäure und Benzoylsulfanilsäure die Formeln

$$C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\NH_2\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{cases}SO_3H\\NH . C_7H_5O\end{cases}$$

oder

$$N\begin{cases}H\\C_6H_5\\SO_3H\end{cases} \quad \text{und} \quad N\begin{cases}C_6H_5\\C_7H_5O\\SO_3H\end{cases}$$

zukommen.

Azobenzid.

Erwärmt man, nach A. Werigo (1), *Azobenzid* mit starker Bromwasserstoffsäure, so schmilzt es zunächst; erhitzt man zum Sieden, so verschwindet es und man erhält einen Krystallbrei von kleinen weifsen Nadeln. Der

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 210; Bull. soc. chim. [2] X, 421.

Azobenzid. Körper ist in Wasser löslich und aus der Lösung scheidet Natronhydrat ein krystallinisch erstarrendes Oel ab. — Auf *Azoxybenzid* wirkt Bromwasserstoff erst bei 250° in Röhren ein. Der bräunliche Röhreninhalt beginnt bei 60° zu krystallisiren und verwandelt sich in einen festen Brei von weifsen, nadelförmigen Krystallen. Druck ist nicht bemerklich beim Oeffnen. Bei Anwesenheit von überschüssigem Bromwasserstoff lösen sich die so erhaltenen Krystalle im Wasser und lassen nur eine kleine Menge eines braunen Harzes ungelöst zurück; neutralisirt man zum gröfsten Theil mit kohlens. Natron, so fallen die Krystalle aus der noch sauren Lösung wieder nieder. Die Krystalle lösen sich auch in Alkohol, und die durch Thierkohle entfärbte Lösung giebt mit Wasser eine starke weifse Trübung, die sich bald in den Krystallbrei verwandelt. Der Körper hat die Formel $C_{12}H_{12}N_2Br_4$ und entsteht nach der Gleichung :

$$C_{12}H_{10}N_2O + 4\,HBr = H_2O + C_{12}H_{12}N_2Br_4.$$

Er ist in kaltem Wasser unlöslich, beim Erwärmen damit schmilzt er zu einem farblosen Oel, wobei sich ein Theil löst, beim Erkalten scheidet er sich wieder aus; die warme Lösung reagirt neutral und giebt mit salpeters. Silberoxyd keinen Niederschlag. In Weingeist und Aether löst er sich leicht, von starker Salpetersäure wird er beim Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten tritt eine krystallinische Ausscheidung ein.

P. Alexeyeff (1) theilt im Anschlufs an Seine früheren Untersuchungen (2) Folgendes mit. — Zinkstaub, unter Zusatz einer kleinen Menge Kali- oder Natronhydrat, wirkt auf eine alkoholische Lösung von *Nitrobenzol* ganz so ein, wie Natriumamalgam. — Ebenso kann sehr schnell

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 497; N. Petersb. Acad. Bull. XII, 480; Chem. Centr. 1869, 16; Bull. soc. chim. [2] XI, 159. — (2) Jahresber. f. 1864, 525; f. 1867, 508.

Azobenzid in Hydrazobenzid umgewandelt werden. Die vom überschüssigen Zinkstaub abfiltrirte Lösung setzt farblose glänzende Blättchen von Hydrazobenzid ab. — Dichlorazoxybenzid giebt bei gleicher Behandlung farblose Nadeln, wahrscheinlich Dichlorhydrazobenzid. — Wird Azobenzid trocken destillirt, so zerfällt es in Blausäure, Anilin, Benzol, Diphenyl und Kohle. — Das von Zinin (1) entdeckte, von Schmidt (2) untersuchte, leicht lösliche Reductionsproduct des Nitrazoxybenzids zeige dieselben Eigenschaften, wie Hofmann's (3) βPhenylendiamin, sei also vielleicht mit diesem identisch; die schwerlösliche Base, die gleichzeitig entsteht, habe möglicherweise die Formel $C_{12}H_9(NH_2)N_2O$.

Azobenzid.

R. Schmitt und A. Cook (4) ist es gelungen, sowohl das *Orthoamidophenol* (5) als das *Amidophenol* (6) in die entsprechenden Diazoverbindungen überzuführen. — Uebergiefst man die salzs. Amidophenole mit absolutem Alkohol, der mit salpetriger Säure übersättigt ist, so lösen sich dieselben mit Anfangs indigblauer Farbe auf, die später in's Braune übergeht; man kühle mit Eiswasser. Auf genügenden Zusatz von Aether entsteht milchige Trübung und allmälig erstarrt die Masse durch Ausscheidung der salzs. Diazophenole, die nach Krystallform und Löslichkeit durchaus verschieden sind. Das *salzs. Orthodiazophenol* krystallisirt in langen farblosen Nadeln und ist in Alkohol schwer löslich. Die *andere Diazoverbindung* bildet wohlausgebildete farblose Rhomboëder, die in Alkohol viel leichter löslich sind; letztere enthalten Krystallwasser, was sie jedoch an der Luft bald unter Trübung verlieren. Die Ueberführung der Amido- in die Diazoverbindungen

Diazophenol.

(1) Jahresber. f. 1860, 409. — (2) Jahresber. f. 1861, 504. — (3) Jahresber. f. 1863, 421. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 67; Zeitschr. Chem. 1868, 480; Chem. Centr. 1869, 209; Bull. soc. chim. [2] X, 462. — (5) Jahresber. f. 1864, 428; vgl. Kekulé, Lehrbuch III, 61. — (6) Jahresber. f. 1857, 453.

Diazophenole. gelingt nur bei Anwendung von Salzen, und erhält man stets die Diazokörper in Verbindung mit der betreffenden Säure. Die Abscheidung der freien Diazoverbindungen gelang nicht. — Die Verbindungen zerlegen sich schon beim Erwärmen im Wasserbade unter schwacher Verpuffung; beim Behandeln mit Alkalien entweicht Stickstoff und es treten secundäre Zersetzungsproducte auf; mit Jodwasserstoffsäure entstehen sofort unter Entbindung von Stickstoff die entsprechenden Jodphenole; beim Kochen mit concentrirter Salzsäure entweicht zwar ebenfalls Stickstoff, doch bilden sich nur harzige Producte. Leicht erhält man jedoch die Chlorphenole durch trockene Destillation der Platindoppelsalze, die beide sehr gut krystallisiren. Aus der *Orthodiazoverbindung* entsteht das von Dubois (1) beschriebene Chlorphenol; das aus der anderen Diazoverbindung erhaltene Chlorphenol war bis jetzt noch nicht bekannt. Es hat einen eigenthümlichen, angenehm aromatischen Geruch, siedet zwischen 175 bis 180° und ist eine dicke ölartige Flüssigkeit, die nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Pikraminsäure. J. Stenhouse (2) untersuchte die Einwirkung der Salpetersäure auf *Pikraminsäure*, um die widersprechenden Angaben von Girard (3) und Pugh (4) einerseits und Wöhler (5) und Carey Lea (6) andererseits zu prüfen. 1 Th. Pikraminsäure, mit 3 Th. siedender Salpetersäure von 1,45 spec. Gew. übergossen, löste sich rasch und es trat sehr heftige Reaction ein. Das Gemisch wurde später erwärmt und nach 10 Minuten erkalten gelassen. Es schied sich eine grofse Menge von Krystallen aus, die über Schiefs-

(1) Jahresber. f. 1866, 283. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 150; Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 369; Zeitschr. Chem. 1868, 332; Chem. Centr. 1868, 783; J. pr. Chem. CIV, 256; Bull. soc. chim. [2] X, 253. — (3) Jahresber. f. 1853, 460. — (4) Jahresber. f. 1855, 534. — (5) Berzelius' Jahresber. IX, 245; Pogg. Ann. XIII, 488. — (6) Jahresber. f. 1861, 637.

Pikraminsäure.

baumwolle filtrirt, auf einem porösen Ziegelstein getrocknet und nach mehrmaligem Krystallisiren aus Weingeist, bei der Analyse der Formel $Є_6H_3N_4Θ_5$ entsprechende Werthe gaben. Die Verbindung stimmt auch in ihren physikalischen Eigenschaften mit Griefs *Diazodinitrophenol* (1) $Є_6H_2N_2(NΘ_2)_2Θ$ völlig überein. Aus der Mutterlauge wurde *Pikrinsäure* erhalten. Beide Producte bilden sich hierbei je nach den Umständen in wechselnder Menge, daher die widersprechenden früheren Angaben.

Diamidobenzol.

F. Gauhe (2) untersuchte die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf *Dinitrophenylsäure*. Die Dinitrophenylsäure stellte Er nach Kolbe durch Mischen von 50 Grm. Phenylsäure mit 500 Grm. Wasser, Zugiefsen von 275 Grm. Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. und gelindes Erwärmen dar. 11 Grm. dieser Säure mit 100 Grm. Wasser gekocht und auf 120 Grm. Jodphosphor gegossen, lieferten einen Brei von weifsen Krystallnadeln, die mit Aetheralkohol gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt die Zusammensetzung des *jodwasserstoffs. Diamidobenzols* zeigten ($Є_6H_4 . 2 NH_2 + 2 JH$). Daraus erhielt Er durch Vermischen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure neutrales *schwefels. Diamidobenzol* ($Є_6H_4 . 2 NH_2 + SΘ_4H_2$) in schönen rhombischen Tafeln, mit 2 Mol. Krystallwasser, von denen sie $^1/_4$ unter der Luftpumpe verlieren. Durch Fällen des jodwasserstoffs. Salzes mit starker Salzsäure und Auswaschen hiermit erhielt Er das *chlorwasserstoffs. Salz* ($Є_6H_4 . 2 NH_2 + 2 HCl$) in weifsen glänzenden Nadeln, jedoch nicht ganz jodfrei. Diese Salze sind wenig beständig. Sie geben mit saurem chroms. Kali oder Eisenchlorid tief dunkelrothe Lösungen, die an der Luft schmutzigbraune Flocken abscheiden. Die freie Base konnte durch

(1) Jahresber. f. 1859, 468. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 66; J. pr. Chem. CVI, 127; Chem. Centr. 1869, 899; Zeitschr. Chem. 1869, 249; Bull. soc. chim. [2] XI, 75.

Alkalien weder auf nassem Wege, noch durch Schmelzen erhalten werden, da stets Zersetzung eintritt. Hierdurch unterscheidet sich diese Verbindung characteristisch von den isomeren Phenylendiaminen.

Triamidophenol.

C. Heintzel (1) wiederholte die Reduction der Pikrinsäure, sowohl nach Seinem eigenen (2) als nach Lautemann's (3) Verfahren, und hält auf Grund neuer Analysen Seine frühere Behauptung, dafs bei Reduction der Pikrinsäure mit Jodwasserstoffsäure nur die Nitrogruppe amidirt, die Hydroxylgruppe aber nicht angegriffen werde, dafs also das Salz des *Triamidophenols* $C_6H_2(OH)(NH_2)_3 . (HJ)_3$ entstehe, gegen Gauhe (4) aufrecht. Er bemerkt hierzu, dafs Gauhe sehr unreine Pikrinsäure verwendet habe, Er dagegen sehr reine, vom Schmelzpunkt 116°.

Pseudotoluidin.

A. Rosenstiehl (5) berichtet über *Pseudotoluidin*, eine neue, dem Toluidin isomere Base, die Er aus käuflichem Toluidin [von Coupier als Flüssigkeit in den Handel gebracht (6)] darstellte. — Dieses käufliche Toluidin siedet constant bei 198°, hat die procentische Zusammensetzung des Toluidins und liefert mehr rothen Farbstoff, als jedes Gemenge von Anilin und Toluidin. Kühlt man das flüssige Toluidin unter 0° ab und setzt einen Tropfen Wasser zu, so krystallisirt das gewöhnliche Toluidin aus; der flüssig gebliebene Theil zeigt noch den Siedepunkt von 198°. Der flüssige Theil wird in oxals. Salz verwandelt und dieses mit wasserfreiem Aether ausgezogen. Es bleibt reines oxals. Toluidin ungelöst, in Lösung befindet sich ein aus Aether, Alkohol und Wasser krystallisirbares *oxals.*

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 111; Zeitschr. Chem. 1868, 506; Chem. Centr. 1869, 397. — (2) Jahresber. f. 1867, 626. — (3) Jahresber. f. 1862, 354. — (4) Jahresber. f. 1867, 626. — (5) Compt. rend. LXVII, 45; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 393; Bull. soc. chim. [2] X, 192; Chem. Centr. 1868, 977; Zeitschr. Chem. 1868, 557; J. pr. Chem. CVI, 446. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1866, 902.

Pseudotoluidin.

Pseudotoluidin, das beim Behandeln mit Natronlauge flüssiges Pseudotoluidin liefert.

Das Pseudotoluidin ist, frisch über geschmolzenes Kalihydrat destillirt, farblos, färbt sich aber nach und nach an der Luft; es ist bei — 20° noch flüssig, riecht dem Toluidin ähnlich, hat ein spec. Gew. von 1,0002 (bei 16°,3) und siedet bei 198° (bei 744 MM. Druck). Die Analyse ergab die Formel $Є_7H_9N$, welche durch die Analyse der durch Erhitzen des oxals. Salzes über 100° erhaltenen Amidverbindung $Є_{16}H_{18}N_2Θ_3 = Є_2Θ_2\begin{cases}NH.Є_7H_7\\ ΘH.Є_7H_9N\end{cases}$ bestätigt wurde. Letztere krystallisirt aus kochendem Wasser in langen seideglänzenden Nadeln, die bei 120° schmelzen und durch kochende Natronlauge in Pseudotoluidin und Oxalsäure zerlegt werden. Beim Schmelzen verliert diese Amidverbindung noch 1 Mol. Wasser und giebt ein in Wasser unlösliches Amid, das bei 240° unzersetzt kocht. Es wird von kochender Natronlauge nicht zersetzt. Das flüssige Toluidin von Coupier enthält ungefähr 36 pC. Pseudotoluidin, das käufliche Anilin häufig über 20 pC. Das Pseudotoluidin scheint sowohl vom Methylanilin, als vom Benzylamin verschieden zu sein. Die Krystallform und die Löslichkeit des salzs. und oxals. Pseudotoluidins wurden mit denen der entsprechenden Anilin- und Toluidinsalze verglichen. Die Formen der salzs. Salze sind unbestimmbar; die Grundform des oxals. Pseudotoluidins bildet ein gerades, die des entsprechenden Toluidinsalzes ein schiefes rhombisches Prisma. Ihre Löslichkeit ist auf 100 Th. Wasser 129 bei 17°,7 für das salzs. Anilin; 37,5 bei 15°,5 für das salzs. Pseudotoluidin; 22,9 bei 11° für das salzs. Toluidin.

Beim Erhitzen mit Arsensäure erzeugt das Pseudotoluidin kein Roth; vermischt man es aber mit reinem krystallisirtem Toluidin, so giebt es eine reichliche Ausbeute an rothem Farbstoffe, welcher mindestens 50 pC. Rosanilinsalz enthält; während der Reaction destillirt viel

Pseudotoluidin.

Anilin über. Wird Pseudotoluidin mit Anilin versetzt und dann mit Arsensäure behandelt, so liefert es eine reichliche Menge eines dem Fuchsin ähnlichen rothen Farbstoffes, der indessen von den Rosanilinsalzen durch die Löslichkeit seiner Basis in Aether und die gröfsere Löslichkeit seines Chlorids in Wasser abweicht. Mit chlors. Kupfer vermischt geben die Pseudotoluidinsalze auf Baumwolle ein schönes Schwarz, welches sich dem Violett nähert.

Alfraise (1) glaubt dagegen durch Versuche nachgewiesen zu haben, dafs das käufliche feste Toluidin von Coupier neben Toluidin auch *Anilin* enthalte.

A. Rosenstiehl (2) theilt wiederholt die schon früher (3) angegebene Modification der Runge'schen Reaction auf Anilin mittelst Chlorkalk und Aether mit. Wendet man hierbei statt des Anilins Pseudotoluidin an, so färbt sich das Wasser allmälig gelb und der Aether nimmt eine schwach gefärbte Base auf, deren Salze schön violettroth gefärbt sind. Decantirt man die Aetherschicht und schüttelt sie mit schwach angesäuertem Wasser, so nimmt diefs die Farbe einer Lösung von übermangans. Kali an. Die Reaction ist sehr empfindlich und ermöglicht den Nachweis von Pseudotoluidin neben Anilin und Toluidin. Letzteres giebt mit Chlorkalk keine Reaction.

Alle Körper, welche bei Gegenwart von Schwefelsäure Chlor oder activen Sauerstoff abgeben, geben mit Anilin und mit Pseudotoluidin sehr intensiv blaue Färbungen, besonders wenn die Schwefelsäure mit 1 Mol. Wasser verdünnt ist. Das Toluidin giebt mit diesen Reagentien keine Färbung. Wendet man dagegen Salpetersäure als Oxydationsmittel an, so geben umgekehrt Anilin und Pseudotoluidin bei gewöhnlicher Temperatur keine Färbung,

(1) Aus Monit. scientif. 1867, 209 in Chem. Centr. 1868, 985. — (2) Compt. rend. LXVII, 398; Dingl. pol. J. CXC, 57; Chem. Centr. 1868, 981; Bull. soc. chim. [2] X, 200; Zeitschr. Chem. 1868, 666; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 78. — (3) Jahresber. f. 1867, 871.

Pseudotoluidin.

während Toluidin sich rein und intensiv blau färbt. Damit die Reaction gelinge, mufs man das Toluidin in Schwefelsäurebihydrat lösen, die Lösung erkalten lassen, einige Cubikcentimeter derselben in ein trockenes Reagirrohr giefsen und dann einen Tropfen Salpetersäure zusetzen. Die Färbung tritt binnen einer Secunde ein, erhält sich eine Minute lang und geht darauf in Violett und Roth über. Es lassen sich so einerseits kleine Mengen von salpeters. Salzen neben Chloriden und chlors. Salzen, andererseits kleine Mengen von Toluidin nachweisen. In einem Gemenge, z. B. in käuflichem Anilin, entsteht jedoch hierbei nicht Blau, sondern eine nach der Menge des Toluidins vom Blutroth bis zum Violettblau variirende Färbung. Doch sind hierbei alle Chlorverbindungen fern zu halten, da schon eine Spur derselben hinreicht, um Anilin bei Gegenwart von Salpetersäure blau zu färben.

Pflanzenbasen.

W. Skey (1) beobachtete die Bildung von Schwefelcyandoppelverbindungen, in Form von Niederschlägen, beim Zusammenbringen von sauren Lösungen der Alkaloïde mit Lösungen von Metallsalzen, bei Gegenwart von Schwefelcyanwasserstoffsäure. Am besten werden hierzu Lösungen von Metallsalzen und Alkaloïden von solchem Gehalt angewendet, dafs jede einzelne für sich durch Schwefelcyanwasserstoff nicht gefällt wird. Im Allgemeinen sind diese Niederschläge unlöslich in kaltem, leichter in heifsem Wasser löslich, leicht in Alkohol; sie werden durch Salzsäure oder Schwefelsäure nur wenig angegriffen, durch Alkalien dagegen zersetzt.

(1) Chem. News XVII, 150, 184; Zeitschr. Chem. 1868, 588.

Pflanzenbasen.

Von den Verbindungen sind folgende erwähnt :

Schwefelcyan-Strychnin-Zink, gelatinös, erstarrt zu nadelförmigen Krystallen; *Quecksilber*, krystallinisch, in Cyankalium löslich; *Platin*, dunkelblauroth, krystallinisch.

" *Chinin-Zink*, fest; *Platin*, gelb, krystallinisch; *Gold*, körnig; *Eisen*, plastisch; *Wolfram*, gelblich gelatinös.

" *Nicotin-Zink*, krystallinisch; *Quecksilber*, *Zinn*, Oel; *Molybdän*, purpurrothes Oel; *Platin*, dunkelroth, krystallinisch; *Eisen*, Oel, im durchscheinenden Lichte blutroth, im reflectirten grün; *Chrom*, halbfeste purpurrothe Masse. (Die übrigen Alkaloïde liefern flockige oder gelatinöse Niederschläge.)

" *Atropin-Zink* und *Quecksilber*, Oele; *Zinn*, halbfest; *Molybdän*, dunkelrothes Oel; *Gold*, rothe Oeltropfen.

" *Morphin-Zink* und *Zinn*, amorph; *Quecksilber*, Oel; *Platin*, roth, ölartig; *Eisen*, plastisch. (Mit Goldsalz keine Fällung.)

" *Narcotin-Quecksilber*, krystallinisch.

" *Veratrin-Zink*, *Quecksilber*, *Zinn* und *Molybdän*, gelatinös; *Eisen*, blafsrothe Krystalle.

" *Coniin-Quecksilber*, grün, krystallinisch.

Auch beobachtete Skey, dafs beim Vermischen einer Zinksalzlösung mit einer Schwefelcyanquecksilberlösung eine Doppelverbindung, Schwefelcyanzinkquecksilber, als krystallinischer Niederschlag sich abscheidet, der in Wasser fast unlöslich ist. Wird statt Zink Cadmium oder Zinn angewandt, so erfolgt keine Fällung.

Aconitin.

W. Hübschmann (1) verglich *englisches Aconitin* mit von Ihm selbst, nach Geiger (2), dargestelltem *schweizerischem Aconitin*. — Das (schweizerische) Aconitin ist ein amorphes weifses, etwas grobkörniges, nicht am Papier

(1) N. Jahrb. Pharm. XXX, 12; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 523; Arch. Pharm. CXXXV, 266. — (2) Ann. Chem. Pharm. VII, 276; Berzelius' Jahresber. XIV, 269.

Aconitin.

haftendes Pulver, von stark bitterem, kaum brennendem Geschmack. Es löst sich in 2 Th. Aether, in 2,6 Th. Chloroform, in 4,25 Th. Alkohol; diese Lösungsmittel hinterlassen es als amorphe glasglänzende Masse. Kaltes Benzol vereinigt es zu Harztropfen und löst es langsam auf. Erhitzt folgt die Lösung schnell, ohne Ausscheidung beim Erkalten. In kochendem Wasser wird es weich und knetbar, erhärtet beim Erkalten zu einer spröden Substanz. — Das (englische) Pseudaconitin ist ein feines schmutzigweifses sehr anhaftendes Pulver, von Geschmack brennend, aber ohne Bitterkeit. 1 Th. löst sich erst in über 100 Th. kochendem Aether und hinterläfst dabei einen braunen Rückstand. Aus der Lösung setzen sich weifse Kryställchen ab. 1 Th. löst sich in 230 Th. Chloroform, in 20 Th. kochendem Alkohol, aus welchen Lösungen es ebenfalls krystallisirt. Kaltes Benzol färbt es dunkel und läfst es pulverig. Beim Erhitzen löst es sich und scheidet sich beim Erkalten theils krystallinisch, theils als gefärbtes Pulver aus. In siedendem Wasser bleibt es pulverförmig, schmilzt nicht. Es färbt concentrirte Schwefelsäure nicht, auch nicht bei Zusatz von Salpeter.

Chinidin.

O. Hesse (1) berichtet über das dem Chinin isomere *Chinidin* (2), für das Er den Namen *Conchinin* vorschlägt. Zur Darstellung des Chinidins wird Chinoïdin mit Aether extrahirt, der Aetherauszug durch Destillation vom Aether befreit und in Schwefelsäure gelöst. Die in der Wärme mit Ammoniak neutralisirte Lösung wird mit Seignettesalzlösung völlig ausgefällt und der Niederschlag von Chinin- und Cinchonidintartrat mit Seignettesalzlösung ausgewaschen. Das Filtrat wird mit Thierkohle behandelt und die erwärmte und verdünnte Lösung mit der genügenden Menge Jod-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 357; Zeitschr. Chem. 1869, 33; Chem. Centr. 1869, 373; Bull. soc. chim. [2] X, 493; J. pr. Chem. CV, 417. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1857, 404; f. 1863, 443; f. 1865, 438; f. 1866, 473.

Chinidin. kaliumlösung versetzt, worauf sich beim Erkalten das *Chinidinjodhydrat* ausscheidet. Der Niederschlag wird gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und mit Ammoniak das Alkaloïd abgeschieden. Diefs wird mit Essigsäure aufgenommen, mit Thierkohle entfärbt, mit Ammoniak niedergeschlagen und schliefslich aus heifsem Alkohol umkrystallisirt. Das Chinidin scheidet sich aus heifsem Alkohol in grofsen vierseitigen glänzenden Prismen ab, die an trockener Luft leicht verwittern. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung kann man leicht eine übersättigte Lösung erhalten, die dann bei der geringsten Berührung zu einem Krystallgewebe erstarrt. Dasselbe erhält man beim Vermischen der heifsen alkoholischen Lösung mit viel heifsem Wasser. Aus Aether krystallisirt es in Prismen. Auch aus kochendem Wasser läfst es sich, wenn auch schwierig, umkrystallisiren, weshalb Hesse das Pitayin Peretti's (1) für unreines Chinidin hält. — 1 Th. Chinidin löst sich in 2000 Th. Wasser bei 15°, in 35 Th. Aether bei 10° und in 22 Th. bei 20°, sowie in 26 Th. 80 pC. Alkohol bei 20°. Die Löslichkeiten der verschiedenen Basen in Aether sind also :

	Chinin	Chinidin	Cinchonidin	Cinchonin
1 Thl. erford. Thle. Aether	1 bei 10°	35 bei 10°	—	378 bei 16° (Schwabe)
	2 „ 6°	22 „ 20°	76,4 bei 20°	371 „ 20°.

Das Chinidin löst sich auch etwas in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 168°, verkohlt bei höherem Erhitzen, jedoch ohne ein Sublimat wie Peretti's Pitayin zu geben. Mit Chlor und Ammoniak giebt es grüne Färbung, auch zeigen die sauren wässerigen Lösungen blaue Fluorescenz. Wird es mit verdünnter Schwefelsäure in einem verschlossenen Gefäfs auf 100° erhitzt, so geht es in eine amorphe Modification über, die mit Jodwasserstoff ein leicht lösliches unkrystallisirbares

(1) Vgl. Gmelin's Handbuch, VII, zweite Abth., 1788.

Chinidin.

Salz bildet. Auch bildet sich ein gelber Chinarindenfarbstoff. Mit Wasser scheint es mehrere Hydrate zu geben. Die Krystalle aus Weingeist besitzen die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2^1/_2 H_2O$; an trockener Luft entstehen daraus Krystalle $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 2 H_2O$. Das neutrale *salzs. Chinidin* wird in langen asbestartigen Prismen erhalten, leicht löslich in Alkohol und heifsem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser (in 62,5 Th. bei 10°), noch schwerer in Aether. Es hat die Formel $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl + H_2O$. Das *Platindoppelsalz* $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2 HCl + PtCl_4 + H_2O$, fällt aus der salzsäurehaltigen Lösung des vorigen als schön eigelber Niederschlag, in Säuren und Wasser fast unlöslich. Das *neutrale jodwasserstoffs. Chinidin* $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HJ$ fällt aus verdünnten Chlorhydratlösungen mit verdünnter Jodkaliumlösung in grofsen, aus Prismen zusammengesetzten Krystallblättern, aus concentrirten Lösungen als Krystallpulver, aus kurzen Prismen bestehend. Es ist schwer löslich in Wasser (bei 10° in 1270 Th.) und Alkohol. Das *saure jodwasserstoffs. Salz* $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2 HJ + 3 H_2O$ krystallisirt in grofsen goldglänzenden Prismen, die sich ziemlich leicht in heifsem Wasser und Alkohol lösen, bei 120° unter Wasserabgabe braungelb werden, an feuchter Luft jedoch ihre gelbe Farbe wieder erhalten. Das *salpeters. Chinidin* $C_{20}H_{24}N_2O_2 . NO_3H$ scheidet sich aus Wasser in kurzen dicken Prismen ab, bei zu raschem Eindampfen erhält man es als Oel und zuletzt als farblosen Firnifs. Es löst sich in 85 Th. Wasser bei 15°. *Neutrales schwefels. Chinidin* $2 C_{20}H_{24}N_2O_2 . SO_4H_2 + 2 H_2O$ bildet zarte weifse Prismen, die an trockener Luft nicht verwittern, sich feucht am Licht nicht grün färben, sich leicht in Alkohol und Wasser (1 Th. in 108 Th. bei 10°), kaum in Aether lösen. Das β-Chinin v. Heijningen's (1) erklärt Hesse für ein Gemenge von Cinchonidin und Chinidin,

(1) Jahresber. f. 1849, 371, 374.

Chinidin. eben so sein γ-Chinin; das β-Chininsulfat sei ziemlich reines Cinchonidinsulfat, das γ-Chininsulfat ein Gemenge von Chinidinsulfat und wasserfreiem Cinchonidinsulfat gewesen. Das *saure Chinidinsulfat* $C_{20}H_{24}N_2O_2 . SO_4H_2 + 4 H_2O$, durch Auflösen des neutralen in verdünnter Schwefelsäure erhalten, bildet asbestartige farblose Prismen, die sich bei 10° in 8,7 Th. Wasser lösen. Das *unterschwefligs. Chinidin* $2 C_{20}H_{24}N_2O_2 . S_2O_3H_2 + 2 H_2O$ bildet kurze glasglänzende Prismen, bei 10° in 4,15 Th. Wasser löslich. Das saure *phosphors. Salz* $C_{20}H_{24}N_2O_2 . PO_4H_3$ schiefst in kurzen vierseitigen, von Domen begrenzten Prismen an, die sich bei 10° in 131 Th. Wasser lösen; auch in Weingeist ist dieses Salz ziemlich schwer löslich. Das neutrale *Chinidintartrat* $2 C_{20}H_{24}N_2O_2, C_4H_6O_6 + H_2O$ bildet weifse seideglänzende Prismen, bei 15° in 38,8 Th. Wasser löslich, das *Bitartrat* $C_{20}H_{24}N_2O_2, C_4H_6O_6 + 3 H_2O$ besteht aus kurzen perlmutterglänzenden Prismen, die bei etwa 100° zu einer gelblichen Masse schmelzen und sich bei 10° in 400 Th. Wasser lösen. Das *weins. Chinidin-Antimonoxyd* $C_{20}H_{24}N_2O_2, C_4H_5SbO_7 + 4 H_2O$, durch Ausfällen der neutralen Salze in wässeriger Lösung mit Brechweinsteinlösung erhalten, bildet lange seideglänzende Krystallnadeln, bei 20° in 540 Th. Wasser löslich. Das neutrale *bernsteins. Chinidin* $2 C_{20}H_{24}N_2O_2 . C_4H_6O_4 + 2 H_2O$ bildet feine weifse Prismen, die bei 100° schmelzen. Das essigs. Chinidin ist eine zähe syrupöse Masse; v. Heijningen's essigs. β-Chinin war krystallinisch und wahrscheinlich das Cinchonidinsalz. Das ferrocyanwasserstoffs. Chinidin wird in schönen goldgelben Prismen, bei stärkerer Concentration als Niederschlag erhalten, verhält sich also gerade wie Cinchonin, das Bill damit unterscheiden zu können glaubte.

Cinchonidin. Hesse (1) giebt an, dafs beim Erhitzen des neutralen

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 241; J. pr. Chem. CVI, 62; Bull. soc. chim. [2] XI, 175.

Cinchonidintartrats (1) mit der 10 fachen Menge Wasser und Eintragen von Weinsäure bis zur fast völligen Lösung man Krystalle des Salzes $G_{20}H_{24}N_2O, 2 G_4H_6O_6 + 3 H_2O$ erhält. Durch kaltes Wasser wird es allmälig zersetzt; durch kochendes Wasser erhält man sogleich kleine Prismen des neutralen Tartrats $2 G_{20}H_{24}N_2O, G_4H_6O_6 + 2 H_2O$. Die neue Verbindung verliert bei 120° das Krystallwasser und schmilzt bei 170° zu einer gelben Flüssigkeit, die sich bald dunkler färbt, wobei die Base in die amorphe Modification übergeht. Durch Behandlung der sauren Lösung mit Thierkohle erhält man (doch wohl erst nach Zusatz von Ammoniak oder Natron?) das amorphe Cinchonidin völlig farblos; es ist in Alkohol und Aether leicht löslich und hinterbleibt beim Verdunsten als farbloser Firniſs, der mit Salzsäure Kohlensäure entwickelt. Es treibt Ammoniak aus Verbindungen aus, ist also eine viel stärkere Base als die ursprüngliche Substanz, und gleicht dem amorphen Cinchonin, mit dem es vielleicht identisch ist. Seine neutrale Salzlösung wird durch verdünnte Seignettesalzlösung nicht gefällt. Weinsäure hindert die Fällung des Cinchonidins durch Ammoniak nicht und bildet mit den übrigen drei Chinabasen keine vierfachsauren Salze.

Cinchonidin.

J. Jobst (2) stellt citronens. Chinoïdin in Blätterform dar. Es ist leicht löslich in Wasser, verflüchtigt sich beim Verbrennen vollständig und ist in verschlossenen Gefäſsen leicht unverändert aufzubewahren.

Chinoïdin.

E. Rennard (3) beschreibt Seine Versuche zur Darstellung von *Hyoscyamin* aus Bilsenkrautsaamen, die jedoch nur sehr geringe Ausbeute in Gestalt einer gelblich gefärbten zähen Masse ergaben.

Hyoscyamin.

(1) Hesse nennt diese dem Cinchonin isomere Base, wie dieſs früher in Deutschland gebräuchlich war, *Chinidin*; wir bezeichnen sie mit Pasteur (Jahresber. f. 1853, 473) als *Cinchonidin*. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXX, 74. — (3) Arch. Pharm. CXXXIII, 79.

Mercurialin. E. Reichardt (1) theilt Weiteres über das *Mercurialin* (2) mit. — Es findet sich auch in *Mercurialis perennis* und ist mit dem Methylamin $ЄH_5N$ isomer. — Zur Trennung des Mercurialins von Ammoniak empfiehlt Er das ammoniakhaltige schwefels. Mercurialin mit Wasser, überschüssigem Kali, Natron oder Kalk zu erwärmen und ununterbrochen Kohlensäure darüber zu leiten. Der das Destillat weiter führende Gasstrom tritt in 2 bis 3 leere Flaschen, deren erste sich bald erwärmt und alles kohlens. Ammoniak abgiebt, während das Mercurialin zurückbleibt. Auch durch Erwärmen der Flüssigkeiten auf dem Wasserbade läfst sich das kohlens. Ammoniak vertreiben, doch mufs dann das Eintrocknen vermieden werden. Man verwandelt das kohlens. Salz zweckmäfsig sofort in Chlorid oder Oxalat. Wird das trockene salzs. Salz mit überschüssigem Kalk destillirt, so entweicht bei ungefähr 100° Mercurialin gasförmig, bei 140° erscheint es in ölartigen Tropfen. Benutzt man zur Isolirung Aether oder destillirt im Wasserstoffstrom, so geht viel Mercurialin seiner Flüchtigkeit halber verloren. — Das freie Mercurialin bildet mit Salzsäure weifse Nebel; frisch dargestellt reizt es, auch in ganz reinem Zustande, die Augen zu Thränen und ist von entschieden narcotischer Wirkung. Die ölartige Flüssigkeit ist anfangs farblos, bräunt sich aber bald und verharzt. Das *oxals. Mercurialin* $(ЄH_5N)_2 . Є_2Θ_4H_2$ krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, öfters, besonders bei langsamer Fällung mit Alkohol, auch in sechsseitigen Prismen, ist sehr haltbar, weifs, fettig anzufühlen und hygroscopisch. Das *Platindoppelsalz* $ЄH_5N . HCl . PtCl_2$ krystallisirt in goldgelben sechsseitigen regelmäfsigen Blättchen. Es ist in Wasser leichter löslich als das Ammoniaksalz, so dafs man bei con-

(1) J. pr. Chem. CIV, 301; Arch. Pharm. CXXXVI, 55; Bull. soc. chim. [2] XI, 169; Zeitschr. Chem. 1868, 734. — (2) Jahresber. f. 1863, 457.

centrirter Flüssigkeit auch so den Ammoniakgehalt erkennen kann. Mercurialinlösung bleibt auf Zusatz von Platinchlorid klar, fügt man aber starken Alkohol hinzu, so erscheinen sofort die Krystalle des Mercurialindoppelsalzes. In Aether und absolutem Alkohol ist es unlöslich. — Das *kohlens. Mercurialin* entsteht bei Neutralisation mit Kohlensäure und hinterbleibt beim Verdunsten (zuletzt im Vacuum) als weifses Salz von sehr intensivem Mercurialingeruch. — Das salzs. Salz (Chlorid) $\mathrm{CH_5N.HCl}$ ist leicht zerfliefslich, löslich in Wasser und absolutem Alkohol, krystallisirt in regulären Formen, effloreseirt, ist weniger flüchtig als Salmiak; die wässerige Lösung reagirt neutral. — Das *schwefels. Salz* $\mathrm{(CH_5N)_2 . SO_4H_2}$ krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, zieht Feuchtigkeit an, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol. — Das *salpeters. Mercurialin* krystallisirt in langen farblosen Prismen und ist leicht zerfliefslich.

Mercurialin

Vermischt man, nach A. W. Hofmann (1), eine kalt gesättigte Lösung von Strychnin in starkem Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium, welche freien Schwefel enthält, so erscheinen bald in der Flüssigkeit glänzende Krystallflitter und nach 12 Stunden sind die Wände des Gefäfses mit schönen orangerothen Nadeln bedeckt, die nach dem Abgiefsen der Mutterlauge mit kaltem Alkohol abgewaschen werden. Sie sind in Wasser, Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich. Sie sind die Verbindung von 1 Mol. Strychnin mit 1 Mol. eines Wasserstoffhypersulfids $\mathrm{H_2S_3}$ von der Formel $\mathrm{C_{21}H_{22}N_2O_2 . H_2S_3}$. Durch concentrirte Schwefelsäure werden sie entfärbt und auf Zusatz von wenig Wasser scheiden sich farblose durchsichtige Oeltropfen von Wasserstoffhypersulfid aus, während die Lösung schwefels. Strychnin enthält. — Aus einer alkoholischen Lösung von 2,03 Grm.

Strychnin.

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 81; vgl. S. 157.

Strychnin.

Strychnin wurden 2,287 Grm. rothe Krystalle erhalten, d. h. 87,2 pC. der theoretischen Menge. — Chinin, Cinchonin, Brucin und mehrere ähnliche Substanzen gaben keine entsprechende Verbindung.

H. How (1) bespricht A. W. Hofmann's Mittheilung über die Einwirkung von Schwefelammonium auf Strychnin (S. 755) und glaubt bei seinen früheren Untersuchungen (2) diesen Körper schon unter den Händen gehabt zu haben. Er giebt an, daſs sich bei der Einwirkung des Schwefelammoniums auf Strychnin auſser dem Strychninwasserstoffhypersulfid und dem unterschwefligs. Strychnin noch ein dritter gelber Körper gebildet habe, der sich aus heiſser alkoholischer Lösung beim Erkalten halbkrystallinisch absetze.

Cloëtta hatte früher (3) gezeigt, daſs das *Strychnin* der Fäulniſs soweit widersteht, daſs es noch nach 11 1/2 Monaten in faulenden Thiersubstanzen nachgewiesen werden konnte. Rieckher (4) wies nun durch Untersuchung einer vor 11 Jahren bereiteten Mischung von 5 Gran salpeters. Strychnin mit 1/4 Pfund gehackter Leber-Milz und Herzmuskel, die durch Fäulniſs völlig verändert war, unverändertes *Strychnin* nach.

Methylstrychnin.

A. Crum Brown und Th. R. Fraser (5) haben die physiologische Wirkung einiger durch Vereinigung mit Methyljodid in *Ammoniumbasen* verwandelten giftigen Alkaloïde (Nitrilbasen) auf den thierischen Organismus (Kaninchen) studirt. Sie fanden dabei, daſs diese Ammoniumbasen eine weit (60- bis 150 mal) schwächere Wirkung zeigen, daſs aber namentlich dieselbe eine ganz andere ist, als die des ursprünglichen Alkaloïds. *Strychninmethyl-*

(1) Chem. News XVIII, 232. — (2) Jahresber. f. 1854, 516; f. 1855, 571. — (3) Zeitschr. analyt. Chem. V, 265. — (4) N. Jahrb. Pharm. XXIX, 1; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 189. — (5) Journ. of Anatomy and Physiology II, 224; Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh, XXV; Chem. News XVII, 282.

Methyl-strychnin.

odid bringt keinen Starrkrampf, sondern im Gegentheil Lähmung (wie Curare) hervor. 20 Grains (engl.) waren bei subcutaner Injection die lethale Dosis für ein Kaninchen, 30 Grains, in den Magen gebracht, hatten keine Wirkung. Das *Sulfat* des Methylstrychnins war weit wirksamer, doch trat der Tod erst nach Injection von 1 Grain ein. *Schwefels. Methylbrucin* wirkte in ähnlicher Weise, doch bedurfte man $2^1/_2$ Grains zur lethalen Wirkung. *Thebaïn-Methyljodid* konnte in verdünntem Weingeist gelöst in Dosen von 6 Grains subcutan ohne Wirkung einem Kaninchen gegeben werden; bei 10 Grains erfolgte Paralyse und hierauf Tod. *Codeïn-Methyljodid* konnte in Dosen bis 15 Grains ohne tödliche Wirkung injicirt werden. *Morphin-Methyljodid* konnte in Wasser *suspendirt* in Dosen von 20 Grains einem Kaninchen injicirt werden ohne jede Wirkung. Schwefels. Methylmorphin bewirkte in der Dosis von 8 Grains Paralyse, aber erst 10 Grains war die tödliche Dose. *Nicotin-Methyljodid*, eine in Wasser gut lösliche Substanz, bewirkte erst in der Dose von 20 Grains bei der subcutanen Injection den Tod.

F. Jolyet und Andral Cahours (1) haben etwa gleichzeitig berichtet, daſs bei subcutaner Injection von Strychnin-Methyl- oder -Aethyljodid bei Fröschen, eine der des Curare *ähnliche* Wirkung eintritt, die doch zum Theile auch der des Strychnins sich nähert, insofern auch freiwillige Zuckungen eintreten. Brown und Fraser (2) schreiben letztere Wirkung einer Beimengung von unverändertem Strychnin zu.

(1) Compt. rend. LXVII, 904. — (2) Compt. rend. LXVII, 1266.

Kohlenhydrate. Rohrzucker.

W. L. Clasen (1) untersuchte die Einwirkung des Wassers und verschiedener neutraler Salzlösungen auf Rohrzucker (2). Hierzu diente gute Raffinade, deren Gehalt an chemisch-reinem Zucker vorher ermittelt wurde. Die Zuckerlösungen wurden durchschnittlich 10procentig gewählt, die angewandten Salze wurden nur in geringen Mengen zugesetzt. Normalmenge = 100 CC. Zuckerlösung zu 0,2 Grm. Gyps. Die Bestimmung des Zuckers geschah mittelst eines Ventzke-Soleil'schen Polarisationsapparates. Die veränderten Zuckerlösungen wurden auf ihre Reaction mit Lackmuspapier geprüft; die Veränderung wurde sowohl mittelst des Polarimeters, als mittelst der Fehling'schen Lösung bestimmt. — Es wurden im Ganzen drei Versuchsreihen angestellt und bei diesen sowohl bei gewöhnlicher Temperatur in offenen mit Papier bedeckten Gläsern, als beim Erhitzen auf verschiedene Temperaturen beobachtet. Die Einwirkung wurde nie länger, als 5 Tage, fortgesetzt, da nach dieser Zeit Schimmelbildung begann. Bei den angeführten Versuchen wurde solche nie bemerkt. — Als Resultat dieser Versuche, bezüglich deren auf die Abhandlung verwiesen sei, giebt Clasen an: 1) Rohrzucker wird durch reines Wasser bei gewöhnlicher Temperatur *ohne Eintreten einer bemerkbaren Pilzbildung* allmälig spurweise in Glucose übergeführt (z. B. nach drei Tagen waren 0,2 pC. verwandelt); durch mehrstündiges Erhitzen einer verdünnten Rohrzuckerlösung sofort nach der Darstellung gegen 100° tritt *keine* Veränderung des Zuckers ein. 2) Einige Salze, z. B. Gyps, Gyps und Chlorammonium, salpeters. Kali, verhindern bei gewöhnlicher Temperatur die Bildung von Glucose, während andere, z. B. schwefels. Magnesia, dieselbe nicht vollständig zu verhindern vermögen, jedoch die Einwirkung des Wassers zu schwächen scheinen. 3) Werden mit gewissen

(1) J. pr. Chem. CIII, 449. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 485.

Salzen versetzte Rohrzuckerlösungen, nach mehrtägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, einige Stunden auf 88° erhitzt, so tritt gewöhnlich eine etwas stärkere Umsetzung in Glucose ein, so bei Gyps, salpeters. Kali und schwefels. Magnesia. — Die stärkste Einwirkung zeigte hierbei Gyps und Chlorammonium zugleich enthaltendes Wasser, wobei gleichzeitig in Folge der Bildung eines sauren Salzes (da sich Ammoniak verflüchtigt) die Zuckerlösung schwach saure Reaction annahm. 4) Mit Salzen versetzte Rohrzuckerlösungen, welche *sofort nach ihrer Darstellung* mehrere Stunden auf 88° erhitzt wurden, zeigten nur bei Combination von Gyps und Chlorammonium Glucosebildung; *keine* Einwirkung zeigten Gyps, Chlornatrium, Chlornatrium und Gyps.

Rohrzucker.

Gräger (1) theilt eine Reihe von Versuchen mit, in denen Er den Grad der Umwandlung von Rohrzucker in Traubenzucker (richtiger Invertzucker) mittelst verdünnter Weinsäure bei Gegenwart von Weingeist untersuchte. Wir begnügen uns anzuführen, dafs in Lösungen, die 6,8 oder 10 per Mille Weinsäure enthalten, bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, bei höherer Temperatur, z. B. 45°, rascher die Umwandlung erfolgt. In einer weinartigen Mischung von 10 Th. Weingeist, 10 Th. Rohrzucker, 1 Th. Weinsäure und 79 Th. Wasser waren nach 14 Wochen (bei etwa 18°) 93 pC. des angewendeten Zuckers in Invertzucker verwandelt.

Weit rascher erfolgt die Umwandlung in dem *Wein* selbst, doch verliert der Wein die Fähigkeit der raschen Verwandlung von Rohrzucker in Traubenzucker durch Erwärmen (2) auf 60 bis 70°.

Traubenzucker.

A. Claus (3) prüfte die Angaben Reichardt's (4)

(1) N. Jahrb. Pharm. XXIX, 294. — (2) Vgl. Pasteur in Jahresber. f. 1865, 827. — (3) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 114; Chem. Centr. 1868, 556; J. pr. Chem. CVI, 125; Zeitschr. Chem. 1869, 152; Bull. soc. chim. [2] XI, 157. — (4) Jahresber. f. 1863, 575.

Traubenzucker. über die, bei der Zersetzung des Traubenzuckers in alkalischer Lösung durch Kupferoxyd entstehende Säure. Frisch gefälltes Kupferoxyd wurde mit Traubenzuckerlösung und wenig Kalilauge gemischt, von Zeit zu Zeit geschüttelt, und sobald die alkalische Reaction verschwunden war, mit neuer Kalilauge versetzt. Dann wurde die rothe Flüssigkeit abfiltrirt, mit Essigsäure angesäuert und mit Bleizuckerlösung gefällt; der weiſse Niederschlag wurde nach dem Auswaschen rasch mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das schwach gelbe Filtrat unter 40° C. vom Schwefelwasserstoff befreit, mit Ammoniak neutralisirt und genau mit Chlorbaryum oder Chlorcalcium gefällt. Beide Salze sind schwach grau gefärbt und anscheinend krystallinisch; beim Trocknen über Schwefelsäure werden sie rein weiſs; bei 100° werden sie nicht zersetzt und verliert das Barytsalz noch 8 pC. Wasser. Aus den Analysen ergeben sich die Formeln $CaO \cdot C_3H_2O_4$ und $BaO C_3H_2O_4$: es sind dieſs Salze der Tartronsäure von Dessaignes (1), die Deichsel (2) durch Reduction von Mesoxalsäure mit Natrium erhalten hat. Die Säure ist eine Oxymalonsäure, mit deren Formel $C_3H_4O_5$ auch die Analysen der Gummisäure ($C_3H_5O_5$) von Reichardt ziemlich genau stimmen. Sie ist in Aether schwer löslich und krystallisirt daraus in Säulen, die in Alkohol und Wasser leicht zerflieſsen, aus welch' letzterem sie jedoch leicht umkrystallisirt werden können.

Nitroglucose. Die Nitrirung des Zuckers gelingt, nach M. Carey Lea (3), nicht so leicht als die der Cellulose; sie erfordert Anwendung stärkerer Säuren und niederer Temperaturen. Der Zucker (4) scheint sich zuerst zu lösen und dann wieder in Form einer grauen teigartigen Masse abzuscheiden, die durch Wasser von der anhängenden Säure befreit

(1) Jahresber. f. 1852, 476; f. 1854, 396. — (2) Jahresber. f. 1864, 641. — (3) Sill. Am. J. [2] XLV, 381; J. pr. Chem. CV, 191; Zeitschr. Chem. 1868, 532; Bull. soc. chim. [2] X, 506. — (4) Es ist nicht angegeben, welche Zuckerart hierbei verwendet wurde.

Nitroglucose.

und weiſs erhalten werden kann. Bei Anwendung von Salpeter und Schwefelsäure wurden nur 2 bis 3 pC. Zucker nitrirt. Läſst man ihn jedoch in der Kälte unter öfterem Mischen mit Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure stehen, so erhält man eine beträchtliche Menge Nitroglucose. Der gestoſsene Zucker wird mit 2 Th. rauchender, 2 Th. gewöhnlicher Schwefelsäure und 2 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. zu einem dünnen Teige angerührt. Sobald sich die Nitroglucose in teigigen Massen abscheidet, wird sie mit einem Spatel herausgenommen und in Wasser eingetragen. Auf weiteren Zuckerzusatz entsteht noch Nitroglucose, doch weniger. Die Nitroglucose muſs augenblicklich durch Kneten mit Wasser von Säure befreit werden, da sie sonst (schon nach 10 bis 15 Minuten) grünlich wird und sich zu zersetzen beginnt. Besser noch löst man die rohe Masse in einem Gemisch von Alkohol und Aether und gieſst diese Lösung unter beständigem lebhaftem Rühren in viel kaltes Wasser. — So erhalten ist die *Nitroglucose* ein weiſser glänzender Körper, bald krystallinisch, bald amorph. Am besten wird sie unter Wasser aufbewahrt, wobei sie allmälig erhärtet und bald in eine amorphe, bald in eine körnig-krystallinische Masse übergeht. In Wasser scheint sie völlig unlöslich zu sein, in einem Gemisch von Aether und Alkohol ist sie so löslich als Zucker in Wasser. Sie detonirt nur schwach; angezündet verbrennt sie mit schwacher Flamme. — Eine Zersetzung in erwärmter alkoholischer Lösung (Monckhover) konnte Lea nicht beobachten.

Cellulose.

W. Henneberg (1) fand die Angabe Ritter's (2), daſs die nach Schulze's Methode dargestellte Cellulose chlorhaltig sei, durch Versuche von S. Kühn und H. Schultze nicht bestätigt. — Das einzuhaltende Verfahren

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 130; J. pr. Chem. CIV, 506; Chem. Centr. 1868, 704. — (2) Gmelin's organ. Chemie IV, 577; Kolbe, organ. Chemie III, zweite Abth., S. 3.

Cellulose. ist : 1 Gewichtstheil Trockensubstanz des vorher mit Wasser, Weingeist und Aether extrahirten cellulosehaltigen Materials wird 12 bis 14 Tage lang bei höchstens 15° C. mit $^{8}/_{10}$ Gew.-Th. chlors. Kali's und 12 Gew.-Th. Salpetersäure von 1,10 spec. Gew. im verstöpselten Glase macerirt. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und zuerst mit kaltem, dann mit heifsem Wasser ausgewaschen. Der Inhalt des Filters wird hierauf etwa $^{3}/_{4}$ Stunden bei circa 60° mit schwacher Ammoniakflüssigkeit (1 Th. käufliches Ammoniak auf 50 Th. Wasser) verdünnt. Die Masse wird dann wieder auf das Filter gebracht, mit kalter Ammoniakflüssigkeit nachgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft, und hinterher nach einander mit kaltem und heifsem Wasser, mit Alkohol und Aether vollständig ausgesüfst. In den so gewonnenen Producten fand man zwar stets noch einen geringen Gehalt an Stickstoff (Reste von Albuminstoffen), dagegen durchaus kein Chlor. Die Cellulose ist viel reiner, als die nach gewöhnlicher Methode erhaltene.

Auf eine Mittheilung von Payen (1), worin Er näher beschreibt, wie es Ihm gelungen ist, aus der Epidermis von Kartoffeln durch successive Behandlung mit Kalilauge, verdünnter Salzsäure, Essigsäure, Wasser, Weingeist und Aether reine *Cellulose* darzustellen, können wir nur verweisen.

Holzgewebe. E. Fremy und Terreil (2) unterscheiden drei nähere Bestandtheile des *Holzgewebes* (im Eichenholz), welche sich von einander trennen lassen. 1) Die jetzt als *Holzcuticula* (cuticule ligneuse) bezeichnete Substanz, welche durch ihre Unlöslichkeit in Schwefelsäure (mit 2 Aeq. Wasser), ihre leichte Löslichkeit in Chlorwasser und in Salpetersäure charakterisirt ist. Sie ist mit der Cuticula der Blätter (3)

(1) Compt. rend. LXVI, 509; Bull. soc. chim. [2] X, 156. — (2) Compt. rend. LXVI, 456; Bull. soc. chim. [2] IX, 436; Chem. Centr. 1868, 615; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 282. — (3) Jahresber. f. 1859, 535.

nicht identisch, aber zeigt viel Analogie damit. 2) Die *incrustirenden Substanzen*, welche indessen nicht als eine *einzige* Substanz anzusehen sind, sondern, nachdem sie von den anderen Körpern getrennt sind, aus drei Theilen bestehen, nämlich einem in Wasser löslichen Theil, einem in Kalilauge löslichen Theil und einem dritten Körper, der nach der Behandlung mit Chlor in Kali löslich wird. Sie werden durch Schwefelsäure geschwärzt, lösen sich in Chlorwasser nicht. 3) Die eigentliche *Cellulose*, die in Schwefelsäure löslich, durch Chlorwasser und Salpetersäure nur schwer angegriffen wird. Zur Trennung dieser drei Theile von einander und ihrer quantitativen Bestimmung werden Sägespähne erst 36 Stunden mit Chlorwasser in Berührung gelassen, und der Rückstand mit Kalilauge, dann mit Säuren, zuletzt mit Wasser behandelt, worauf *reine Cellulose* zurückbleibt (bei Anwendung von Eichenholz etwa 40 pC.). Die Holzcuticula wird aus Sägespähnen dargestellt, indem diese mit Schwefelsäure (mit 4 Aeq. Wasser) während 36 Stunden, dann mit Schwefelsäure (mit 2 Aeq. Wasser), hierauf mit Wasser und kalihaltigem Wasser behandelt wird. Das Eichenholz giebt so 20 pC. davon, Eschenholz 17,5 pC. Die incrustirenden Substanzen werden durch den Verlust bestimmt. Ihre Menge beträgt im Eichenholz hiernach 40 pC., wovon 10 in Wasser, 15 in Alkalien löslich und 15 nach der Behandlung mit Chlorwasser in Alkalien löslich werden.

Holzgewebe.

C. Jessen (1) giebt eine kritische Zusammenstellung der bisherigen Beobachtungen über Bestandtheile und Zerlegung der Stärkmehlkörner, worauf hiermit verwiesen sei.

Stärkmehl.

H. Buignet (2) gelangte durch Untersuchung der Manna (in Thränen, von Palermo) zu folgenden Resultaten. Wässerige Lösung von Manna dreht die Polarisationsebene stark nach rechts. (Für den gelben Strahl ist (α) =

Dextrin.

(1) J. pr. Chem. CV, 65. — (2) Ann. ch. phys. [4] XIV, 279.

Dextrin. + 28°40′.) Das Drehungsvermögen beruht nicht allein auf dem darin enthaltenen Zucker, denn es vermindert sich nur unbedeutend nach Zerstörung des Zuckers durch Gährung, sondern namentlich auf der Anwesenheit von *Dextrin*, das einen Hauptbestandtheil der Manna ausmacht (1/5 und mehr) und sich leicht ausziehen läfst. Der in der Manna enthaltene Zucker ist ein Gemenge von Rohr- und Invertzucker, die sich gegenseitig optisch mehr oder weniger neutralisiren. Alle Mannasorten enthalten Zucker und Dextrin, zwar in wechselnder Menge, aber stets 2 Aeq. Dextrin auf 1 Aeq. Zucker.

Indem H. Bodenbender (1) Seine Behauptung (2), dafs *Mannit* Kupferoxyd reducire, gegen Wittstein (3) aufrecht erhält, berichtet Er über die dabei entstehende organische Säure. — Wird eine Mannitlösung mit Aetzkalk und Kupferoxyd versetzt, so lösen sich von beiden Oxyden verschieden grofse Mengen. Wird die Lösung einer Temperatur von 60 bis 70° ausgesetzt, so scheidet sich Kupferoxydul ab. Die Abscheidung dauert monatelang. — Die abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Kohlensäure gefällt; das Filtrat hiervon enthielt das Kalksalz der neuen Säure neben unzersetztem Mannit. Neutrales essigs. Bleioxyd erzeugte keine Fällung, wohl aber das basische Salz, von dem jedoch ein Ueberschufs wegen der Wiederauflösung des Niederschlags zu vermeiden ist. Das so erhaltene weifse Bleisalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat auf dem Wasserbad verdampft. Die so erhaltene Säure stellt eine farblose syrupartige, nicht krystallisirende Masse dar. Sie zerlegt energisch kohlens. Alkalien, reducirt beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung, aber nicht die Lösung von Kupferoxyd in Kalilauge, verhindert die

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 186; Zeitschr. Chem. 1868, 578; Bull. soc. chim. [2] XI, 158. — (2) Jahresber. f. 1864, 582. — (3) Jahresber. f. 1866, 672.

Fällung von Eisenoxyd durch Ammoniak, und scheinen ihre Salze, mit Ausnahme des basischen Bleisalzes, löslich in Wasser und Weingeist zu sein.

Abietit.

In den Nadeln von Abies pectinata fand F. Rochleder (1) eine neue Zuckerart, den *Abietit*, welche in ihrem Aeufseren viele Aehnlichkeit mit dem Mannit besitzt, von dem sie sich aber sowohl in den Löslichkeitsverhältnissen, als auch in der Zusammensetzung ($C_6H_8O_3$) wesentlich unterscheidet.

Glucoside.
Isophloridzin.

Die Blätter des Apfelbaumes enthalten, nach F. Rochleder (2), eine mit dem Phloridzin, das sich in der Rinde der Wurzel und des Stammes in reichlicher Menge findet, isomere Verbindung, das *Isophloridzin*, das im Aeufseren von dem ersteren bedeutend abweicht. Man erhält es leicht in halbzolllangen, silberglänzenden, dünnen Nadeln, die wie das Phloridzin bei 105° zu schmelzen beginnen. Das Isophloridzin löst sich leicht in Ammoniak zu einer blafsgelben Flüssigkeit, die nach kurzem Stehen an der Luft bräunlichviolett wird und nach dem Verdunsten des Ammoniaks zu einer Masse von Krystallen erstarrt, die in Wasser in der Kälte schwer löslich und farblos sind. Dieser Körper ist vielleicht unverändertes Isophloridzin. Das Isophloridzin wird durch Bleiessig aus seiner wässerigen Lösung gefällt, vermittelst welcher Eigenschaft es aus dem Decoct der Apfelbaumblätter dargestellt wird. — Die wässerige Lösung von Isophloridzin wird, mit etwas

(1) Wien. Acad. Ber. LVIII (zweite Abth.), 222; Zeitschr. Chem. 1868, 728. — (2) Wien. Acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 779; J. pr. Chem. CIV, 397; Zeitschr. Chem. 1868, 711; Chem. Centr. 1869, 244; Bull. soc. chim. [2] XI, 504.

Isophloridzin. Schwefelsäure versetzt und erwärmt, viel schneller, als die Lösung des Phloridzins, in Traubenzucker und *Isophloretin* zerlegt, welch' letzteres die Zusammensetzung des Phloretins hat, sich aber schon durch die Leichtlöslichkeit in Aether von demselben unterscheidet. — Wird das Isophloretin in concentrirtester Kalilauge einige Minuten erhitzt, so wird es in Phloroglucin und *Isophloretinsäure* $C_9H_{10}O_3$ zerlegt. Die erhitzte Masse, welche durch Behandeln des Isophloretins mit Kalilauge erhalten wird, erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Man löst die erkaltete Masse in verdünnter Schwefelsäure auf und schüttelt die röthlichgelbe Lösung mit Aether. Aus der ätherischen Lösung wird durch Abdestilliren des Aethers ein krystallinischer Rückstand von Isophloretinsäure und Phloroglucin erhalten. Dieser wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit etwas Bleizuckerlösung versetzt, wodurch ein etwas harzige Substanz enthaltender Niederschlag entsteht; das Filtrat wird vom Blei mit Schwefelwasserstoff befreit und die so gewonnene Lösung mit doppelt-kohlens. Natron versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, wodurch der Lösung das Phloroglucin entzogen wird. Die hiervon befreite Lösung wird mit Schwefelsäure versetzt und ihr nun durch Aether die Isophloretinsäure entzogen. Diese hinterbleibt beim Abdestilliren des Aethers röthlich gefärbt, wird im Vacuum über Schwefelsäure von allem Aether befreit und in kaltem Wasser gelöst, wobei eine kleine Menge einer röthlichen Substanz ungelöst bleibt. Die Lösung krystallisirt sehr leicht über Schwefelsäure. — Die Isophloretinsäure unterscheidet sich von der Phloretinsäure dadurch, dafs ihre Lösung nicht von Eisenchloridlösung gefärbt wird; von der Melilotsäure (Hydrocumarsäure) durch ihre Geruchlosigkeit und ihren höheren Schmelzpunkt (129°); von der Hydroparacumarsäure, mit der sie das Nichtgefälltwerden durch Bleizuckerlösung gemein hat, dadurch, dafs sie alkalische Kupferoxydlösung nicht reducirt. Sie ist wahrscheinlich der Oxybenzoësäure homolog (die

Phloretinsäure der Salicylsäure). Wird eine wässerige Lösung von Isophloretinsäure mit kohlens. Baryt gelinde erwärmt, so erhält man aus der Lösung kleine undeutliche Krystalle des in Wasser sehr leicht löslichen Barytsalzes, das, aus starkem Weingeist umkrystallisirt, in glänzenden nadelförmigen, in absolutem Alkohol fast unlöslichen Krystallen, $C_9H_9BaO_3$, anschiefst. Diefs Barytsalz kann gut zur Darstellung von reiner Isophloretinsäure aus unreinem Isophloridzin benutzt werden, da die rothfärbende Verunreinigung in Alkohol löslich ist.

Isophloridzin.

Behandelt man, nach F. Rochleder (1), Aesculin in wenig Wasser mit Natriumamalgam, neutralisirt hierauf mit Essigsäure und giefst die wässerige Lösung tropfenweise in wasserfreien Alkohol, so fällt *Hydraesculin* in voluminösen weifsen Flocken nieder. Es ist ein weifser amorpher Körper, der an der Luft einen Stich ins Gelbe und Rosenrothe annimmt. In Wasser und wasserhaltigem Weingeist ist er leicht löslich; seine Lösungen werden durch Bleiessig gefällt. Wendet man weingeistige Lösungen des Hydraesculins und Bleisalzes an, so läfst sich der Niederschlag mit Alkohol auswaschen, ohne sich merklich zu verändern. Wendet man aber wässerige Lösungen an, so röthet sich der Niederschlag rasch an der Luft unter Sauerstoffaufnahme. Das Hydraesculin spaltet sich in concentrirter wässeriger Lösung beim Erwärmen mit dem halben Volum starker Salzsäure in Zucker und *Hydraesculetin*. Der gröfste Theil des Hydraesculetins scheidet sich bald in weifsen Krystallen ab, die mit kaltem Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet werden. Das Hydraesculetin besitzt in wasserhaltigem Zustand eine der Formel $C_{18}H_{16}O_9$ entsprechende Zusammensetzung; bei 150° getrocknet zeigt

Hydraesculin.

(1) Wien. Acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 693; J. pr. Chem. CIV, 388; Zeitschr. Chem. 1868, 727; Chem. Centr. 1869, 248; Bull. soc. chim. [2] XI, 423.

Hydräsculin. es die Zusammensetzung $C_{36}H_{30}O_{17}$. Mit Ammoniakflüssigkeit übergossen färbt sich diese Substanz blau; es zeigt sich aber, daſs auſser dem Aescorceïn auch ein zweiter Körper gebildet wird, der farblos und krystallinisch ist. Das *Hydraesculetin* ist also wohl eine Verbindung von Aescorcin mit einem zweiten Körper, der vielleicht der Formel $C_{18}H_{14}O_{9}$ entspricht. In Kali- oder Natronlauge löst es sich in der Kälte langsam mit grünlicher Farbe, beim Erwärmen in groſser Menge. Die Lösung wird dunkelgelb beim Sieden, schmutzigroth durch Sauerstoffaufnahme an der Luft. Durch Erhitzen wird das Hydraesculetin zerstört; es geht etwas Wasser, eine Spur theerartiger Substanz weg und es bleibt eine groſse Menge voluminöser Kohle. Man erhält nur Spuren einer in körnigen Krystallen sublimirten Substanz (vielleicht Hydraesculetin?).

Thevetin. Ch. Blas (1) beschreibt ein in den Samen von Thevetia nereïfolia (Juss.) oder Cerbera thevetia (Lin.) enthaltenes Glucosid, unter dem Namen *Thevetin*. Es ist vielleicht identisch mit der von Oudemans (2) als *Cerberin* bezeichneten Substanz. Die nach dem Auspressen der ölreichen Samen zurückbleibende Masse wird zuerst mit Aether zur vollständigen Entfernung der Fette, hierauf mit kaltem Wasser behandelt und zuletzt mit Weingeist ausgekocht. Beim Erkalten scheidet der weingeistige Auszug Krystalle ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt das Thevetin darstellen. Es ist ein weiſses, aus kleinen Krystallblättchen bestehendes Pulver, geruchlos, von stark bitterem Geschmack. Es löst sich bei 14° in 122 Th. Wasser, reichlicher in heiſsem Wasser. In Weingeist ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Auch Eisessig löst es reichlich auf. Es schmilzt bei etwa 170° und zersetzt sich in höherer Temperatur. Seine Lösung

(1) Bull. de l'Académie royale de médecine de Belgique [3] II, Nr. 9; N. Jahrb. Pharm. XXXI, 1. — (2) Jahresber. f. 1866, 697.

Thevetin.

in Essigsäure bewirkt Drehung der Polarisationsebene nach *links*. Das Molecularrotationsvermögen ist nach de Vry (der diese Substanz zuerst darstellte) $\alpha = -85^0,5$. Es wird durch kein Metallsalz gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe, die bald kirschroth, nach einigen Stunden violett wird. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung. Die Zusammensetzung des über Schwefelsäure getrockneten Thevetins entspricht der Formel $C_{54}H_{84}O_{24} + 3H_2O$; bei 110° entweicht 1 Mol. Wasser.

Kocht man es mit verdünnter Salzsäure, so scheidet sich ein harzartiger Niederschlag ab (als Theveresin bezeichnet), während die Lösung Zucker enthält. Die Spaltung wird am besten mit verdünnter Schwefelsäure in hermetisch verschlossenen Röhren vorgenommen. Der harzartige Niederschlag wird, durch wiederholtes Auflösen in Weingeist und Fällen mit Wasser gereinigt, als ein weifses, leicht zusammenklebendes Pulver erhalten. Es ist sehr wenig löslich in kaltem, etwas mehr in kochendem Wasser. In Weingeist ist es reichlich löslich, sehr wenig in Aether, unlöslich in Chloroform oder Benzol. Die Lösungen haben eine neutrale Reaction und bitteren Geschmack. Es schmilzt bei 140° und zersetzt sich in höherer Temperatur ohne ein Sublimat zu geben. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie Thevetin. In Alkalien ist es mit gelber Farbe löslich. Die weingeistige Lösung wird durch Metallsalze nicht gefällt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{48}H_{70}O_{17} + 2H_2O$; bei 110° verliert es 2 Mol. Wasser (3,2 pC.). Der bei der Spaltung auftretende *Zucker* entspricht in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften genau dem Traubenzucker. Es wurden davon aus 100 Theilen Thevetin 15 bis 16 pC. erhalten, so dafs die Spaltung nach folgender Gleichung erfolgt :

$$C_{54}H_{84}O_{24} = C_{48}H_{70}O_{17} + C_6H_{12}O_6 + H_2O.$$

Das Thevetin und das Theveresin gehören zu den starken narcotischen Giften.

Murrayin.

Ch. Blas (1) hat das von de Vry in den Blüthen von *Murraya exotica* (Lin.) zuerst aufgefundenen Glucosid unter dem Namen *Murrayin* näher beschrieben. Zu seiner Darstellung werden die Blumenblätter mit Wasser ausgekocht, der Auszug eingedampft und der Rückstand wieder zur Entfernung von Zucker und leicht löslichen Körpern mit kaltem Wasser behandelt. Man löst hierauf mit absolutem Weingeist das Murrayin, sowie Murrayetin auf, fällt mit essigs. Blei letzteres aus und entfernt das gelöste Blei mit Schwefelwasserstoff. Durch Eindampfen und Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist wird das Murrayin rein erhalten. Es ist ein aus kleinen Nadeln bestehendes weifses leichtes Pulver, geruchlos, von schwach bitterem Geschmack. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, ziemlich leicht in kochendem Wasser; in Weingeist löst es sich reichlich, fast nicht in Aether. Die Lösungen hinterlassen es *beim Verdampfen* als Gallerte. Es schmilzt bei etwa 170° und giebt ein krystallinisches Sublimat. In wässerigen, kaustischen und kohlens. Alkalien, sowie in alkalischen Erdarten löst es sich leicht; diese Lösungen zeigen gewöhnlich grünlichblaue Fluorescenz, die jedoch nur von einer Beimengung von Murrayetin herrührt. Die Zusammensetzung des lufttrockenen Murrayins entspricht der Formel $C_{18}H_{22}O_{10} + {}^1/_2 H_2O$; bei 115° verliert es $^1/_2$ Mol. Wasser (gef. 2,7 pC.).

Beim Erwärmen von Murrayin mit verdünnter Schwefelsäure (am besten in hermetisch verschlossenen Röhren) spaltet es sich in Zucker und *Murrayetin*, welches beim Erkalten auskrystallisirt. Dieses bildet eine aus kleinen Nadeln bestehende, leichte weifse seideglänzende Masse. Es ist geruch- und geschmacklos, in kaltem Wasser wenig, in kochendem reichlich löslich; auch in Weingeist löst es

(1) Bull. de l'Academie royale de Belgique [2] XXVI, 803; Instit. 1869, 62; Zeitschr. Chem. 1869, 316.

sich leicht, weniger in Aether. Alle diese Lösungen zeigen eine starke blaue *Fluorescenz*, ähnlich der der Chininlösungen. Murrayin.

Alkalien und alkalische Erdarten lösen es reichlich unter gelblicher Färbung und starker Fluorescenz, die jedoch in der Wärme verschwindet und durch Neutralisation mit Säuren nicht wieder hervorgerufen wird. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung von Murrayetin bläulichgrün. Neutrales essigs. Blei giebt einen gelben Niederschlag, der in Essigsäure und in basisch-essigs. Blei löslich ist. Letztere Lösung fällt Murrayetin sogleich, aber beim Auswaschen des Niederschlags löst es sich bis auf etwas zurückbleibendes bleifreies Murrayetin wieder auf. Eine weingeistige Lösung von Murrayetin giebt mit einer weingeistigen Lösung von Barythydrat einen gelben pulverförmigen Niederschlag, der 28,5 pC. Baryt enthält. Das Murrayetin schmilzt bei etwa 110° und sublimirt theilweise uuzersetzt. Seine Zusammensetzung (bei 100° getrocknet) entspricht der Formel $C_{12}H_{12}O_5$, die Krystalle enthalten noch $^1/_2$ Mol. Wasser.

Der bei der Spaltung entstehende Zucker (45 Th. aus 100 Th. Murrayin) zeigte die Eigenschaften des Traubenzuckers, so dafs die Gleichung:

$$C_{18}H_{22}O_{10} + H_2O = C_{12}H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_6$$

die Zerlegung des Murrayins erklärt.

Auf den thierischen Organismus scheint es keine besondere Wirkung zu äufsern.

Der *Caoutchouc von Gabon* stammt von einer grofsen Liane und wird in länglichen, von den Eingebornen *n'dambo* genannten Broden in den Handel gebracht. Im Innern enthalten diese Brode oft eine weifse Flüssigkeit, die sich allmälig verändert und so die Eigenschaften des Caoutchoucs wesentlich modificirt. Als so modificirter Caoutchouc durch Hitze zersetzt wurde, bemerkte man unter den Condensationsproducten eine krystallinische, süfs schmeckende Dambonit.

Dambonit. Substanz. A. Girard (1) wiefs nach, dafs dieselbe schon im Caoutchouc fertig gebildet enthalten ist; Er nennt dieselbe *Dambonit.* Der reine frisch eingeführte Caoutchoucsaft trocknet zu einer gefärbten krystallinischen Masse ein, die durch Auflösen in Alkohol leicht den reinen Dambonit liefert. (Der Caoutchouc enthält etwa 0,5 pC. desselben.) Der Dambonit ist weifs, sehr löslich in Wasser, leicht löslich in gewöhnlichem, wenig in absolutem Alkohol. Er schmilzt bei 190° und sublimirt bei 200 bis 210° ohne Zersetzung in feinen, langen, glänzenden Nadeln. Aus Alkohol krystallisirt er in hexagonalen Prismen von der Formel $Є_4H_8Θ_3$. Aus Wasser wird er schwierig in schiefen Prismen $Є_4H_8Θ_3 + 1^1/_2 H_2Θ$ krystallisirt erhalten. — Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Einwirkung auf Dambonit, heifse concentrirte verkohlt ihn; kalte Salpetersäure löst ihn unverändert, heifs oxydirt sie ihn zu Zuckersäure, Oxalsäure und Ameisensäure. Concentrirte Alkalien sind selbst bei 100° ohne Einwirkung auf ihn, doch vermindert ihre Gegenwart seine Löslichkeit. Kalk- und Barytwasser, essigs. Blei u. s. f. geben keine Niederschläge; alkalische Kupferlösung wird nicht reducirt. Er geht weder in Alkohol-, noch Milchsäuregährung über. Mit Jodkalium verbindet er sich; aus alkoholischen Lösungen erhält man schöne Krystalle $KJ, 2\,Є_4H_8Θ_3$.

Rauchende Jodwasserstoffsäure greift den Dambonit schon in der Kälte an und zersetzt ihn bei 100° rasch, eben so Salzsäure bei 110°. Er spaltet sich hierbei in Jod- resp. Chlormethyl und neutrale *Dambose* $Є_3H_6Θ_3$ nach der Gleichung:

$$Є_4H_8Θ_3 + HJ = Є_3H_6Θ_3 + ЄH_3J.$$

Zu ihrer Darstellung erhitzt man am besten den Dambonit mit rauchender Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen

(1) Compt. rend. LXVII, 820; Zeitschr. Chem. 1868, 66; J. pr. Chem. CVII, 266; Bull. soc. chim. [2] XI, 498.

Dambonit.

Röhren auf 100°, trennt die Lösung vom Jodmethyl und versetzt sie mit siedendem Alkohol (95 grädig), wodurch die Dambose als weifses Pulver gefällt wird. Man wäscht mit Alkohol, löst in wenig siedendem Wasser auf und versetzt mit 100 Vol. siedenden Alkohols. Beim Erkalten krystallisirt die Dambose in weifsen schiefen sechsseitigen Prismen mit rhombischer Basis. Sie ist sehr löslich in Wasser, doch weniger als der Dambonit, und krystallisirt daraus in dicken wasserfreien Prismen; sie ist unlöslich in Alkohol, besonders in absolutem. Sie hat süfsen Geschmack, doch in geringerem Grade als der Dambonit. — Sie ist sehr beständig, verändert sich nicht beim Erhitzen bis auf 230°, hier schmilzt sie und beginnt sich zu färben; beim Erkalten krystallisirt sie wieder. Ueber 230° erhitzt zersetzt sie sich. — Brom greift sie bei 160° nicht an, bei 180° bildet sich Bromwasserstoff und ein gebromtes Product. Phosphorchlorid wirkt erst bei 150° und liefert Salzsäure und ein campherartig riechendes Product. Kalte rauchende Salpetersäure löst die Dambose ohne Veränderung; in der Siedehitze liefert sie Zuckersäure und Oxalsäure. Mit kaltem Schwefelsäurehydrat zerrieben löst sich die Dambose zu einem farblosen Syrup, der beim Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit kohlens. Blei oder Baryt Salze von der Formel $C_9H_{16}S_2O_{15}Ba$ und $C_9H_{16}S_2O_{15}Pb$ liefert. Diese sind in Wasser leicht löslich, gummiartig und selbst bei 150° beständig, aber unlöslich in Alkohol. Die aus dem Bleisalze erhaltene *Damboschwefelsäure* stellt im Vacuum getrocknet einen dicken Syrup dar, in Wasser und Alkohol löslich; sie zersetzt kohlens. Salze, verändert sich beim Erhitzen u. s. w. Sie reducirt alkalische Kupferlösung, was die Dambose für sich nicht thut. Beim Liegen an der Luft, sowie beim Erhitzen mit Wasser zerfällt sie wieder in Dambose und Schwefelsäure. — Concentrirte Alkalien sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung auf die Dambose. Die Salze der Erden und schweren Metalle geben keine Niederschläge, doch gelingt es, bei

Dambonit. Abhaltung der atmosphärischen Kohlensäure bestimmte Verbindungen zu erhalten. Setzt man ammoniakalisches essigs. Blei in alkoholischer Lösung zu einer wässerigen Lösung von Dambose, so entsteht ein weifser, in Wasser löslicher Niederschlag, der sich bei 120° unzersetzt trocknen läfst und dann die Zusammensetzung $(G_3H_5O_3)_2 . Pb + PbO$ hat. Lösung von Baryt in Holzgeist giebt einen weifsen, leichter veränderlichen Niederschlag, der bei 110° getrocknet die Zusammensetzung $2 G_3H_6O_3 . BaO$ zu haben scheint. — Die Dambose ist nicht gährungsfähig.

Rhinanthin. H. Ludwig (1) hat in den Samen des Ackerhahnenkammes (*Alectorolophus hirsutus* Reichenbach, *Rhinanthus buccalis* Wallroth) ein farbloses krystallisirbares Glucosid, *Rhinanthin*, gefunden, welches die Ursache der Violettfärbung solchen Brodes ist, das aus Mehl von Roggen gebacken wurde, der mit jenen Samen verunreinigt war. Das Rhinanthin ist stickstofffrei, neutral, schmeckt bittersüfs, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, wird nicht durch Bleiessig gefällt. In weingeistiger Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt, entsteht blaugrüne Färbung der Lösung. Die wässerige Lösung scheidet, mit Schwefelsäure gekocht, blaugrüne Flocken ab und in Lösung befindet sich Zucker. Mit Salpetersäure färbt sich die Lösung des Rhinanthins rasch tief braun.

Rhamnegin. P. Schützenberger (2) fand in Bezug auf die Farbstoffe der *Rhamnusbeeren* (*graines de Nerpruns tinctoriaux*, *graines de Perse*) die Angaben Gellatly's (3) denen Lefort's (4) gegenüber wesentlich bestätigt. Der heifse alkoholische Auszug der Beeren wurde der Verdunstung überlassen und die erhaltene Krystallmasse von der

(1) Arch. Pharm. [2] CXXXVI, 64; Zeitschr. Chem. 1869, 304. — (2) Compt. rend. LXVII, 176; Ann. ch. phys. [4] XV, 118; Bull. soc. chim. [2] X, 179; J. pr. Chem. CVII, 265; Chem. Centr. 1868, 806; Zeitschr. Chem. 1868, 668. — (3) Jahresber. f. 1858, 474. — (4) Jahresber. f. 1866, 650.

Rhamnegin.

syrupartigen Mutterlauge abgepreſst. Die Krystalle wurden mit kaltem Alkohol gewaschen, in heiſsem Alkohol gelöst und so auf Zusatz von etwas Aether eine reichliche Ausscheidung von feinen citronengelben Nadeln erhalten. Diese Krystallisation (Lefort's Rhamnegin; Gellatly's Xanthorhamnin) bestand aus *α-Rhamnegin* $C_{24}H_{32}O_{14}$ (bei 150° getrocknet). Dieses ist sehr löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Es ist geruch- und geschmacklos, gährt nicht und reducirt alkalische Kupferlösung nicht. Es schmilzt bei ziemlich hoher Temperatur zu einer tiefgelben durchsichtigen Flüssigkeit; über seinem Schmelzpunkt beginnt es sich zu zersetzen. Die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf 100° und giebt sehr bald einen reichlichen Niederschlag von *α-Rhamnetin* $C_{12}H_{10}O_5$, während aus der Lösung, nach Abscheidung der Schwefelsäure, durch Verdunsten im Vacuum eine Zuckerart $C_6H_{14}O_6$ erhalten wird, nach der Gleichung :

$$C_{24}H_{32}O_{14} + 3\,H_2O = C_{12}H_{10}O_5 + 2\,(C_6H_{14}O_6).$$

Hiermit stimmt die durch Wägung erhaltene Menge von Rhamnetin (42,8 pC.) und Zucker (63,9 pC.) überein. Das *α-Rhamnetin* ist unlöslich in Wasser und Aether, kaum löslich in siedendem Alkohol; mit Essigsäureanhydrid erhitzt liefert es *Diacetylrhamnetin* $C_{12}H_8(C_2H_3O)_2O_5$. Dieſs löst sich leicht in Alkohol und krystallisirt daraus in weiſsen Blättchen, die in Wasser unlöslich, mit Alkalien und alkalischen Erden bei 100° verseifbar sind. — Der *Rhamneginzucker* wird durch Verdunsten im Vacuum als unkrystallisirbarer, dicker, zerflieſslicher Syrup von sehr süſsem Geschmack erhalten; er reducirt energisch alkalische Kupferlösung, gährt nicht in Berührung mit Hefe und dreht die Polarisationsebene nach rechts (für rothe Strahlen ungefähr (α) = 17°8'). Er trocknet nur sehr langsam im Vacuum und stellt dann eine knetbare Masse von der Zusammensetzung $C_6H_{14}O_6$ dar. Auf Platinblech erhitzt

Rhamnegin. schmilzt er, bläht sich auf und verbrennt mit Flamme und eigenthümlichem Geruch. Auf 100° erhitzt verliert er Wasser, bräunt sich stark unter Caramelgeruch und verwandelt sich in eine feste amorphe Masse $G_6H_{12}\Theta_5$. — Wird α-Rhamnegin mit Essigsäureanhydrid auf 140° erhitzt, so bildet sich *Hexacetylrhamnegin* $G_{24}H_{26}(G_2H_3\Theta)_6\Theta_{14}$. Es ist farblos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und krystallisirt nur schwierig.

Die vom α-Rhamnegin abgepreſste syrupartige Mutterlauge lieferte selbst bei monatelangem Stehen keine Krystalle. Es wurde nun eingedampft und wieder mit Weingeist aufgenommen. Die syrupdicke Lösung erstarrte nach langem Stehen zu einer Masse voluminöser rundlicher, aus concentrisch gruppirten Nadeln bestehender Körner von *β-Rhamnegin*. Das β-Rhamnegin, ebenfalls $G_{24}H_{32}\Theta_{14}$, ist leichter löslich und schwieriger krystallisirbar als α-Rhamnegin; es schmilzt leichter als jenes. Es liefert bei Behandlung mit Schwefelsäure ein *β-Rhamnetin* ($G_{12}H_{10}\Theta_5$), viel löslicher in Weingeist als α-Rhamnetin. Das β-Rhamnetin krystallisirt aus dieser Lösung leicht beim Erkalten oder Verdunsten; es löst sich auch in Aether.

Das Rhamnin Lefort's ist nach Schützenberger's Vermuthung ein Glucosid von der Formel $G_{18}H_{22}\Theta_{10}$. Es liefert bei seiner Spaltung nur halb so viel Zucker als Rhamnegin.

J. Lefort (1) bemerkt hierzu, daſs Mineralsäuren das *Rhamnegin* allerdings durch moleculare Umlagerung (ohne Gewichtsverlust) in *Rhamnin* umwandeln, aber nur wenn sie sehr verdünnt sind. Concentrirtere Säuren spalten das Anfangs gebildete Rhamnin sofort in Zucker und *Rhamnetin*. Das Rhamnegin geht auch in Rhamnin über, ohne Anwesenheit von Säuren; denn wenn man die gepulverten

(1) Compt. rend. LXVII, 343; Chem. Centr. 1868, 844; Zeitschr. Chem. 1868, 669; Bull. soc. chim [2] XI, 342.

Beeren mit starkem Weingeist behandelt, um alles Rhamnegin ausszuziehen, giebt der Rückstand an siedendes Wasser nur eine Spur Rhamnin ab, während dieselben Beeren, wenn sie sofort mit siedendem Wasser behandelt werden, eine Menge Rhamnin liefern. — Lefort (1) hält sowohl die gleiche Zusammensetzung von Rhamnegin und Rhamnin, sowie die hierfür gegebene Formel aufrecht.

Rhamnegin.

W. Stein (2) untersuchte ebenfalls die Rhamnusbeeren (und zwar olivengrüne). — Zuerst wurden die Beeren durch wiederholtes Auskochen mit Petroleumäther, der von den Farbstoffen nur wenig löste, entfettet und so 2 pC. eines schmierigen Fettes erhalten. Ein Theil der Beeren wurde hintereinander mit Wasser und Weingeist ausgekocht, die Abkochungen durch neutrales und basisch-essigs. Bleioxyd gefällt. Ein anderer Theil wurde mit Weingeist von 80 pC., sodann mit Wasser und endlich mit Aether erschöpft. Es wurden so folgende Stoffe (mehr oder weniger rein) erhalten. Ein in Wasser löslicher Farbstoff: *Rhamnin*, ein in Wasser unlöslicher Farbstoff: *Rhamnetin*, ein durch Leimlösung fällbarer Körper: *Rhamningerbstoff*, eine stickstoffhaltige Verbindung: *Rhamninferment*, ein gummiartiger Körper: *Rhamningummi*, der wohl mit dem Spaltungsproducte des Rhamnins identisch ist.

Rhamnin.

Das *Rhamnin* ist neben Gummi und Gerbstoff in den weingeistigen Auszügen enthalten. Durch absoluten Alkohol wird daraus Rhamningummi (mit wenig Rhamnin) schmierig und schwarz gefällt. Versetzt man hierauf mit Aether, so erhält man beim Schütteln gelbe käseartige Flocken von Rhamnin, während in der Lösung hauptsächlich der Gerbstoff zurückbleibt. — Das so erhaltene amorphe Rhamnin, rasch mit Aether gewaschen und im

(1) Vgl. Jahresber. f. 1866, 650. — (2) J. pr. Chem. CV, 97; Zeitschr. Chem. 1869, 183; Chem. Centr. 1868, 801.

Rhamnin. Vacuum getrocknet, stellte eine goldgelbe schwammige Masse vor. Bei langsamem Trocknen hinterbleibt das Rhamnin als gummiartige Masse, wie es stets aus schwach weingeistiger oder wässeriger Lösung erhalten wird. Bei freiwilliger Verdunstung der alkoholischen Lösung erhält man es in dünnen gelben Nadeln. In Wasser, Weingeist, Essigsäure, sowie kochendem absolutem Alkohol ist das Rhamnin leicht löslich. Dabei schmilzt es und die Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten, wobei sich das Rhamnin in sphärischen unkrystallinischen Körperchen ausscheidet. In einem Gemenge von Alkohol und Aether ist es nicht unlöslich, kaum löslich in Aether und Chloroform. Es besitzt nur schwachen Geschmack. Die gelbe wässerige Lösung, die wie die weingeistige sich allmälig bräunt, wird durch kein Metallsalz in der Kälte gefällt. Beim Kochen mit Barytwasser trübt sich die Flüssigkeit, mit essigs. Kupferoxyd entsteht ein brauner Niederschlag, mit salpeters. Silberoxyd tritt Reduction ein. Alkalische Kupferlösung wird beim Erwärmen nicht reducirt. Thonerdehydrat entzieht in der Wärme der Lösung Rhamnin. — Die weingeistige Lösung wird durch Bleisalze gelb gefällt. — Eisenchlorid färbt die Lösungen olivengrün, Nitroprussidnatrium beim Erwärmen dunkelbraunroth, Chlorkalklösung oder übermangans. Kali dunkelgrün. — Das Rhamnin ist spaltbar durch das Rhamninferment; Emulsin und Malzaufgufs sind ohne Wirkung. Verdünnte Schwefelsäure spaltet es innerhalb 24 Stunden, rasch beim Erwärmen. Eine Lösung in concentrirter Schwefelsäure erleidet dieselbe Veränderung rasch bei gewöhnlicher Temperatur. Aufser dem ausgeschiedenen unlöslichen *Rhamnetin* befindet sich ein *gummiartiger Körper* in Lösung, der beim Kochen alkalische Kupferlösung reducirt. — Rhamninlösung färbte mit Alaun oder Zinnsalz gebeizten Thibet nur schlecht; sehr hübsche Färbungen jedoch erhält man, wenn man der Lösung etwas Rhamninferment beifügt. Das Rhamnetin verbindet sich also mit der Faser. — Die Analysen des

Rhamnin. möglichst gereinigten, wenn auch nicht völlig stickstofffreien Rhamnins ergaben im Mittel: C 54,16; H 5,53; O 40,31 pC. (nahezu die Zusammensetzung des Quercitrins). Aufserdem beschreibt Stein ein Gemenge von Rhamningerbstoff mit Rhamnin und Rhamningummi, das mit Kane's (1) *Xanthorhamnin* wesentlich übereinstimmte.

Pectinose. C. Scheibler (2) beschreibt unter dem Mamen „Metapectinsäure" ein im Safte der Zuckerrüben vorkommendes Glucosid, das jedoch, wie Er selbst angiebt, wohl nicht Fremy's Metapectinsäure zu sein, ja nicht einmal zu den Pectinkörpern zu gehören scheint. (S. auch Rochleder S. 784.) — Diese „Metapectinsäure" erhielt Er, indem Er das Mark (Rübenprefslinge oder Diffusionsschnittlinge) mit Kalkmilch auf dem Wasserbade erhitzte, das gebildete Kalksalz sofort durch kohlens. Ammoniak zerlegte und die ammoniakalische Lösung mit basisch-essigs. Blei fällte u. s. w. und die mit Schwefelwasserstoff (3) abgeschiedene Säure mit Thierkohle entfärbte. Sie hat die Eigenschaften von Fremy's Metapectinsäure, doch giebt neutrales oder basisch-essigs. Blei mit den Lösungen der neutralen Alkalisalze erst auf Zusatz von Ammoniak Niederschläge. Die „Metapectinsäure" besitzt, obschon eine starke Säure, keinen sauren, sondern nur einen faden Geschmack; sie krystallisirt nicht, zeigt bei stärkerer Concentration klebrige Beschaffenheit und giebt zuletzt eine farblose zersprungene Masse. Sie besitzt in ihren Lösungen ein spec. Gewicht, welches nahezu dem spec. Gewicht von Zuckerlösungen desselben Procentgehaltes gleich ist. Sie dreht die Polarisationsebene so stark nach links, dafs durch 1 Th. „Metapectinsäure" $1^1/_3$ Th. Rohrzucker optisch neutralisirt werden. Das Drehungsvermögen der Säure

(1) Vgl. Gmelin's Handb. VII, 1014. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 58, 108; Zeitschr. Chem. 1868, 433; zum Theil J. pr. Chem. CIII, 458; Bull. soc. chim. [2] X, 507. — (3) Zuweilen bleibt das Schwefelblei unter eigenthümlichen Bedingungen völlig gelöst; man mufs dann die Zersetzung mit Schwefelsäure vornehmen.

Pectinose. bleibt unverändert, wenn man die Lösung mit Alkalien oder alkalischen Erden neutral oder alkalisch macht; sobald man sie aber mit starken organischen oder Mineral-Säuren einige Zeit erhitzt, geht die Linksdrehung in Rechtsdrehung über, indem die „Metapectinsäure“ sich in eine rechtsdrehende Zuckerart und eine andere organische Säure (die von Bleizucker gefällt wird) spaltet.

Zur Darstellung dieser *Pectinzucker* oder *Pectinose* genannten Zuckerart wird die durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade mit verdünnter Schwefelsäure behandelte Lösung der „Metapectinsäure“ mit kohlens. Baryt neutralisirt, der schwefels. Baryt abfiltrirt und das Filtrat zu einem dünnen Syrup verdampft. Versetzt man diesen mit dem doppelten bis dreifachen Volum 90procentigem Weingeist, so fällt das Barytsalz der durch die Spaltung entstandenen Säure als flockiger Niederschlag aus, während der Zucker gelöst bleibt und durch Krystallisation gewonnen werden kann. — Will man die Pectinose direct darstellen, so zerlegt man das Bleisalz der Metapectinsäure (aus den Rübenprefslingen) nicht mit Schwefelwasserstoff, sondern direct mit Schwefelsäure, versetzt das Filtrat nochmals mit verdünnter Schwefelsäure und verfährt wie oben. — Der Pectinzucker $C_6H_{12}O_6$ krystallisirt in farblosen, glänzenden, meist um einen Punkt strahlenförmig geordneten Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung. Die Krystalle sind leicht zerbrechlich und knirschen zwischen den Zähnen. Sie schmecken angenehm süfs, doch weniger süfs als Rohrzucker. In kochendem Wasser ist der Zucker in grofser Menge löslich, beim Erkalten krystallisirt jedoch der Ueberschufs sogleich aus. Vorsichtig erhitzt, schmilzt er bei 160° zu einer farblosen, durchsichtigen, beim Erkalten erhärtenden und durchsichtig bleibenden Masse; bei stärkerem Erhitzen entweichen weifse, sich zu einer stark sauren Flüssigkeit condensirende Dämpfe und es tritt Bräunung und Verkohlung ein, unter Verbreitung eines angenehmen, an gebratene Aepfel erinnernden Geruches. Die

Pectinose.

Kohle verbrennt schwer. Concentrirte Schwefelsäure verkohlt den Zucker in der Wärme; durch Salpetersäure wird er zu Oxalsäure oxydirt und konnte das Entstehen von Schleimsäure nicht beobachtet werden. Der Zucker löst alkalische Erden (Aetzkalk) zu einer farblosen schleimigen Lösung, die sich beim Stehen gelb färbt; beim Kochen tritt die Färbung sogleich ein, wobei sich wahrscheinlich dieselben oder ähnliche Producte bilden, wie der Traubenzucker sie liefert. Alkohol fällt aus der Zuckerkalklösung eine Kalkverbindung. Alkalien wirken wie Kalk. Der Pectinzucker dreht die Polarisationsebene stärker nach rechts als Rohrzucker; seine specifische Drehkraft ist für die Uebergangsfarbe ungefähr $(\alpha) = + 118^0$. Er reducirt die Fehling'sche Kupferlösung mit gröfster Leichtigkeit, und zwar reducirte 1 Mol. Pectinzucker im Mittel 5,58 Mol. Kupferoxyd zu Oxydul. Auch Silberoxyd wird reducirt und scheidet sich in ammoniakalischer Silberlösung beim Erhitzen im Wasserbad ein Silberspiegel ab.

Nimmt man nach Scheibler an, dafs sich beim Lagern der Rüben die Pectose in lösliche „Metapectinsäure" umwandelt, so erklären sich leicht viele Fehler in den Zuckerbestimmungen. Andererseits ist auch durch die Umwandlung der „Metapectinsäure" in „Pectinose" die Ungenauigkeit der Inversionsmethode bei Rübensäften und Syrupen erklärt. — Die in den Zuckerfabriken zur Verwendung kommenden Säfte müfsten hiernach möglichst frei von Rübenzellfasern (Pülpe) sein, da der beim Aufkochen mit Kalk (Scheidung) gebildete „metapectins." Kalk nicht mehr aus den Säften zu entfernen ist. Der Umstand, dafs sich die verschiedenen Producte der Zuckerfabrikation zuweilen nicht mittelst basisch-essigs. Bleilösung klären lassen, wie es vor der optischen Zuckerprobe erforderlich ist, scheint auf der Anwesenheit „metapectins." Salze zu beruhen.

Pectinkörper.

Rochleder (1) behandelte den *Pectinkörper*, der in

(1) Wien. Acad. Ber. LVII, 2. Abth., 71, 783; J. pr. Chem. CIII, 248;

Pectinkörper. der Rinde des Stammes und der Zweige von *Aesculus hippocastanum* enthalten ist, mit Kalihydrat. — Das wässerige Decoct dieser Rinde giebt mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag, der in essigsäurehaltigem Wasser zum Theil löslich ist; der unlösliche Theil enthält den Pectinkörper. Man zersetzt ihn mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, engt ein und setzt absoluten Alkohol zu, wodurch die Flüssigkeit zu einer gelblichen durchsichtigen Gallerte erstarrt, die man ausprefst und in wenig siedendem Wasser löst. Die filtrirte Lösung wird mit Alkohol und etwas Salzsäure versetzt, und die Gallerte wieder ausgeprefst und das Verfahren nochmals wiederholt. Zuletzt wird die Substanz mit Aetheralkohol von etwas Fett befreit. Der Pectinkörper zeigte (bei 120° getrocknet) die der Formel $G_{32}H_{44}\Theta_{32}$ entsprechende Zusammensetzung.

Die so gereinigte Pectinsubstanz wurde mit Kalilauge gekocht und in die so erhaltene Lösung von metapectins. Kali Stücke von Kalihydrat eingetragen. Es wurde das Erhitzen in einer geräumigen Silberschale so lange fortgesetzt, bis das Sieden in grofsen Blasen aufgehört hatte und die Masse beim Erkalten erstarrte. Diese braune Masse lieferte, mit Schwefelsäure destillirt, Ameisensäure. Der Rückstand (es wurde ungefähr die Hälfte abdestillirt) wurde von schwefels. Kali abfiltrirt und mit alkoholhaltigem Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliefs beim Abdestilliren eine braune Masse; diese löste sich in Wasser zu einer trüben Flüssigkeit, die mit Bleizuckerlösung gefällt wurde. Der zuerst fallende, in einem Gemisch von Essigsäure und Wasser unlösliche Niederschlag lieferte bei der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff Oxalsäure (entstanden durch Einwirkung des Kali's auf ameisens. Kali); der lösliche, später fallende Niederschlag lie-

CIV, 392; Zeitschr. Chem. 1868, 381, 727; Chem. Centr. 1868, 412; 1869, 245; Bull. soc. chim. [2] XI, 167, 503.

Pectinkörper.

ferte Protocatechusäure. — Phloroglucin und andere Producte entstehen hier nicht, die Metapectinsäure zerfällt bei der Einwirkung des Kali's in Ameisensäure und Protocatechusäure und man hat (wenn man die Formel der Metapectinsäure verdoppelt) die Gleichung :

$$C_8H_{10}O_7 = CH_2O_2 + C_7H_6O_4 + H_2O.$$

Die Pectinkörper bilden sich also, nach Rochleder, aus Säuren von der Zusammensetzung der Aesciglyoxalsäure (1) unter Aufnahme von Kohlensäure.

Auch aus den *Kapseln* der Roſskastanienfrüchte isolirte Er einen Pectinkörper. — Kocht man die zerkleinerten Kapseln reifer Früchte mit Weingeist von 50 pC. und versetzt das Decoct mit Bleizucker, so entsteht ein voluminöser Niederschlag, der Capsuläscinsäure (2), wenn solche im Decoct enthalten war, Gerbstoff (3), Teläscin (4) $C_{18}H_{30}O_7$ und den Pectinkörper enthält. Wird dieser Niederschlag in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so bleibt die Pectinsubstanz neben Gerbsäure in Lösung, während das Teläscin, als unlöslich in Wasser, im Niederschlag zurückbleibt. Zersetzt man dagegen das Bleisalz in Alkohol, so erhält man das Teläscin in Lösung, die Pectinsubstanz im Niederschlag. — Der Pectinkörper, in Wasser und verdünntem Weingeist löslich, in Alkohol unlöslich, zeigte (bei 120° getrocknet) die Zusammensetzung $C_{32}H_{42}O_{31}$. Die Beziehung zum Pectinkörper der Rinde (siehe oben) ist also :

$$C_{32}H_{42}O_{31} + H_2O = C_{32}H_{44}O_{32} \text{ (5).}$$

Als die Pectinsubstanz der Kapseln mit Wasser und Salzsäure drei Stunden im Wasserbad erhitzt wurde, gab sie

(1) Jahresber. f. 1867, 750. — (2) Jahresber. f. 1866, 691. — (3) Daselbst. — (4) Jahresber. f. 1867, 750; f. 1862, 489. — (5) Die gefundenen Zahlen stimmen eigentlich genau zu den Formeln $C_{32}H_{46}O_{32}$ und $C_{32}H_{44}O_{31}$, doch glaubt Rochleder obige Formeln vorziehen zu müssen, da sonst die Bildung der Metapectinsäure sich nicht erklären lasse.

Pectinkörper. eine Lösung, die mit Kupfervitriollösung und Kalihydrat in grofsem Ueberschufs versetzt einen bläulichgrünen Niederschlag lieferte. Dieser Niederschlag lieferte sammt der Flüssigkeit nach mehrstündigem Erhitzen auf 100⁰ nur Spuren von Kupferoxydul : es war also kein Zucker entstanden. — Rochleder glaubt, dafs Scheibler (S. 779) gar keine Metapectinsäure unter den Händen gehabt habe.

Tannengerbstoff. F. Rochleder (1) berichtet über den Gerbstoff der Nadeln von *Abies pectinata*. — Die Nadeln waren Mitte December gesammelt. Sie wurden zuerst zur Entfernung von Wachs mit siedendem Weingeist behandelt und dann mit siedendem Wasser ausgezogen. Das wässerige Decoct wurde mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, in Wasser vertheilt und Essigsäurehydrat zugefügt. Es löste sich ein Theil auf, ein anderer blieb ungelöst. Die filtrirte Lösung wurde grofsentheils mit Ammoniak neutralisirt und dann Bleiessig zugesetzt. Der dadurch erhaltene Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit enthielt den Gerbstoff der Rofskastanie (2) $Є_{13}H_{12}Θ_6$. — Der lösliche Gerbstoff kann ohne alle Anwendung von Wärme in die unlösliche Modification übergeführt werden. Wenn man eine concentrirte wässerige Lösung des Gerbstoffs mit Salzsäure versetzt, so lange dadurch noch eine Fällung entsteht, dann das sechs- bis achtfache Volum an Aether zufügt, umschüttelt und in einem verschossenen Gefäfs das Gemisch 10 bis 12 Stunden stehen läfst, so ist der Gerbstoff vollständig in grofsen rehfarbenen Flocken abgeschieden. Man trennt ihn vom Aether, wäscht mit Wasser und läfst an der Luft trocknen.

(1) Wien. Acad. Ber. LVIII, 2. Abth., 169, 222; J. pr. Chem. CV, 123; Zeitschr. Chem. 1868, 728; Bull. soc. chim. [2] XI, 432. — (2) Jahresber. f. 1866, 691.

Tannengerbstoff.

Zerrieben stellt er ein rehfarbenes Pulver dar, welches in Wasser und Aether vollkommen unlöslich, in siedendem Alkohol in kleiner Menge löslich ist. Heifses Essigsäurehydrat löst ihn nicht. Kalilauge löst bei gewöhnlicher Temperatur nur Spuren, der nicht gelöste Theil färbt sich dabei dunkelrothbraun. Beim Kochen mit Kalilauge tritt völlige Lösung ein; diese Lösung ist nicht verschieden von einer Lösung des Kastanienroths in heifser Kalilauge. Der coagulirte Gerbstoff mit Salzsäure und Alkohol gekocht, giebt eine schön rothe Lösung; die Hauptmasse bleibt ungelöst. Mit Wasser und Salzsäure gekocht, wird er röthlich, löst sich jedoch nicht. Rochleder giebt dem unlöslichen Gerbstoff die Formel $Ɵ_{52}H_{46}Ɵ_{23}$ und erklärt seine Entstehung nach der Gleichung :

$$4(Ɵ_{13}H_{12}Ɵ_6) = Ɵ_{52}H_{46}Ɵ_{23} + H_2Ɵ.$$

Gerbsäure.

P. Bolley und R. Bähr (1) fanden die Angabe von Stenhouse (2), dafs aus der Gerbsäure des Sumachs Gallussäure und Pyrogallussäure entstehe, den Angaben Wagner's (3) gegenüber bestätigt.

E. Luck (4) hält Seine Formel der Filixgerbsäure (5) gegen Grabowski (6) aufrecht.

Catechu.

J. Löwe (7) untersuchte die Bestandtheile von *Catechu*, namentlich die *Catechusäure* und *Catechugerbsäure*. Erstere stellte Er wesentlich nach dem Verfahren von Neubauer (8) dar. Ihre Zusammensetzung fand Er nach dem Trocknen bei 100° nahe übereinstimmend mit Neubauer, drückt aber dieselbe durch die Formel $Ɵ_{16}H_{14}Ɵ_6 + {}^1/_2\,H_2Ɵ$ aus. Sie verliert das Wasser bei ihrem Schmelzpunkt (160°), wobei sie aber schon sich zu verändern beginnt.

(1) J. pr. Chem. CIII, 485; Zeitschr. Chem. 1868, 501; Bull. soc. chim. [2] X, 76. — (2) Ann. Chem. Pharm. XLV, 8. — (3) J. pr. Chem. XCIX, 294. — (4) Chem. Centr. 1868, 273. — (5) Jahresber. f. 1851, 558. — (6) Jahresber. f. 1867, 485. — (7) J. pr. Chem. CV, 32, 75; Zeitschr. Chem. 1869, 538. — (8) Jahresber. f. 1855, 497.

Catechu.

Dem durch Kochen mit verdünnten Säuren daraus entstehenden zimmtbraunen Niederschlag (Catechuretin) giebt Löwe die Formel $C_{14}H_{12}O_5$.

Der kalte wässerige Auszug von Catechu, welcher die s. g. Catechugerbsäure enthält, wurde verdampft, der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, die Lösung mit Schwefelsäure, hierauf mit kohlens. Blei behandelt, filtrirt und nach Einleiten von Schwefelwasserstoff zur Syrupconsistenz eingedampft. Der Rückstand wurde wieder mit Wasser gekocht, filtrirt und die Lösung wieder eingedampft, zuletzt in möglichst wenig Weingeist gelöst und durch Zusatz von Aether ein flockiger Niederschlag gefällt. Die Lösung hinterliefs beim Verdampfen ein Gemenge von Catechugerbsäure und Catechusäure; letztere blieb auf Zusatz von wenig Wasser ungelöst, der Rest wurde der Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen und die *Catechugerbsäure* durch Verdunsten als rothgelbe, gummiartige, zerreibliche Masse erhalten. Sie ist in Wasser löslich, wenig löslich in Aether, reichlich aber in einer Mischung von Aether und Weingeist.

Leimlösung erzeugt Fällung unter Coagulation, Brechweinstein einen hellgelben Niederschlag, Alkaloïde milchweifse flockige Ausscheidungen, Wagner's (1) Cinchonin-Rosanilinlösung einen hellrothen flockigen Niederschlag, neutrales Eisenchlorid einen grünlichbraunen, olivenfarbigen flockigen Niederschlag, der auf Zusatz von Salzsäure ledergelb wird, neutrales Eisenchlorid und essigs. Natron eine graublaue, sich schwärzende Fällung. Essigs. Kupferoxyd giebt einen lederfarbigen flockigen Niederschlag, der durch Essigsäure verschwindet; eben so verschwindet durch Essigsäure die gelblich-weifse Fällung mit essigs. Zinkoxyd. Salpeters. Silberoxyd wird allmälig reducirt. In gleicher Weise werden Quecksilberoxydullösungen, Platin- und Goldlösung reducirt.

(1) Jahresber. f. 1866, 819.

Catechu.

Beim Erhitzen unter Kohlensäure schmilzt die feste Säure anfangs zu einer dünnen rothgelben Flüssigkeit, die sich später unter Entbindung von Wasserdämpfen verdickt, aufbläht und ein gelbes Liquidum ausstöfst, das zu Prismen erstarrt (Brenzcatechin ?). Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Catechugerbsäure entsprach der Formel $C_{15}H_{14}O_{6}$. — Erhitzt man die Catechugerbsäure mit 2 pC. Schwefelsäure enthaltendem Wasser, so scheidet sich schon in der Wärme, reichlicher beim Erkalten, ein dunkelbrauner harzartiger Körper ab, der mit Wasser gewaschen, in Alkohol gelöst und durch Verdunsten als braune amorphe Masse erhalten wurde, die sich leicht zu einem hellbraunen Pulver zerreiben liefs. Dieser *Mimotannihydroretin* genannte Körper zeigte (bei 100° getrocknet) die Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_{18}H_{12}O_{5}$. Er löst sich in Kalilauge mit gelbbrauner Farbe und wird durch Essigsäure wieder gefällt. Bildung von Zucker wurde bei seiner Entstehung nicht beobachtet. — Reine Catechugerbsäure hält sich an der Luft ziemlich unverändert. Nur die weniger reine Säure gab beim Stehen in Lösung, oder auf Zusatz von Wasser zur concentrirten Lösung, gelbe flockige Ausscheidungen von *Catechuretinhydrat.* In diesem Falle löst sich schon die feste Säure nicht völlig klar auf; Gehalt an Kalk oder Alkali begünstigt die Abscheidung. Das Catechuretinhydrat $C_{14}H_{14}O_{6}$ (bei 100° getrocknet) stellt braunrothe zerreibliche Stücke dar. Es findet sich schon im Catechu in gröfserer Menge. Durch Salzsäure oder Schwefelsäure wird es aus concentrirter Lösung als braunrothe, zähe, klebende Masse gefällt, die zuletzt zu einer kastanienbraunen amorphen Substanz austrocknet. Von Wasser wird diese wieder nach und nach unter bräunlicher Färbung gelöst, diese Lösungen geben mit Eisenchlorid grünliche Flüssigkeiten, mit essigs. Eisenoxyd blauschwarze Fällungen. In alkalischen Lösungsmitteln löst sich das Catechuretinhydrat anfangs mit rother Farbe auf, die Lösungen nehmen jedoch beim Stehen bald einen braunen

Catechu. Ton an. Kohlens. Kali wirkt langsamer als Aetzkali, läßt aber die Farbe besser hervortreten und hinterläßt beim Verdunsten der Lösung eine tiefrothe Gallerte. — Die thierische Haut nimmt die Catechugerbsäure leicht auf und verwandelt sich in festes Leder.

Der durch Aether entstandene Niederschlag scheint Svanberg's (1) Rubin- und Japonsäure zu enthalten. Wir verweisen in Betreff dieser braunen, gallertartigen oder gummiartigen Körper, da die Untersuchung derselben keine bestimmten Resultate ergab, auf die Abhandlung. Die gegebenen Formeln sind nicht controlirt und wesentlich nur der Ausdruck der durch die Analyse gefundenen Werthe.

Eigenthümliche Pflanzenstoffe. Indigblau. A. Baeyer (2) erhielt bei der Behandlung von *Indigblau* mit Salzsäure und Zinn zuerst eine Verbindung von Indigweiß mit Zinnoxydul als ein grünes Pulver, das bei längerem Erhitzen rein gelb wurde. Rührt man dieses mit wenig Wasser und Zinkstaub zu einem Teig an, so giebt es beim Erhitzen reichliche Mengen von *Indol* C_8H_7N. Baeyer bemerkt, daß das Indol hiernach die Muttersubstanz des Indigblau's sei. Insofern das Indigblau bei seiner Verwandlung in Indigweiß auf 8 C nur 1 H aufnehme, müsse die Formel C_8H_5NO verdoppelt (3) werden.

(1) Ann. Chem. Pharm. XXIV, 215; Berzelius' Jahresber. XVI, 196. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 17; Zeitschr. Chem. 1868, 200; Chem. Centr. 1868, 480; Bull. soc. chim. [2] X, 136. — (3) Hierfür spricht noch entschiedener die Existenz der als *Phönicinschwefelsäure* bezeichneten Sulfosäure $C_{16}H_9N_2O_2 . SO_3H$, insofern viele Reductionsproducte bekannt sind (z. B. Chinhydron, Alloxantin u. s. w.), in welchen die Muttersubstanz ebenfalls nur 1 Aeq. Wasserstoff auf je 1 Mol. aufnimmt. *A. S.*

Indigblau.

Baeyer giebt hiernach dem Indigblau die Constitutionsformel $\left.\begin{matrix}C_6H_4.C_2HN\\C_6H_4.C_2HN\end{matrix}\right\}\Theta\Theta$, indem er annimmt, dafs zwei Indole durch 2 At. Sauerstoff in der Weise zusammengehalten werden, dafs ein jedes Sauerstoffatom 1 Wasserstoffatom in der Seitenkette der Indole ersetze (1).

Stokvis (2) empfiehlt das Chloroform als vorzügliches Lösungsmittel für *Indigblau*. Bei der unvollkommenen Reduction des Blau's entstehe eine dem Indigbraun ähnliche Substanz, welche in Aether löslich sei, und sich durch Oxydation in Indigblau, durch Reduction in Indigweifs verwandele.

Chlorophyll.

E. Filhol (3) giebt über *Chlorophyll* Folgendes an: 1) Alle Methoden zur Darstellung des Chlorophylls, bei denen Säuren angewandt werden, liefern nur die Zersetzungsproducte desselben. — 2) Die organischen Säuren, deren Einwirkung weniger lebhaft ist, zerstören die grüne Farbe der Chlorophylllösungen und spalten dasselbe in zwei Substanzen, deren eine sich in schwarzen Flocken abscheidet, während die andere mit schön gelber Farbe in Lösung bleibt. — 3) Die gelbe Substanz spaltet sich in Berührung mit concentrirter Salzsäure selbst wieder in eine feste gelbe Substanz, die durch Filtration abgeschieden werden kann, und eine blaue, die in Lösung bleibt. Letztere wird gelb, wenn man die Salzsäure neutralisirt. —

(1) Es erscheint wahrscheinlicher, dafs das Indigblau zwei gleiche Atomgruppen, durch zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome zu einem Molecul vereinigt enthält, welche bei dem Uebergang in Indol oder Isatin sich trennen, z. B.:

```
     ΘΘ             ΘΘ
    /  \           /  \
 NH     Θ   =   Θ      NH
    \  /           \  /
    Θ6H4           Θ6H4
```

A. S.

(2) N. Rep. Pharm. XVII, 750. — (3) Compt. rend. LXVI, 1218; Instit. 1868, 226; Zeitschr. Chem. 1868, 569; Ann. ch. phys. [4] XIV, 332; Bull. soc. chim. [2] X, 425.

Chlorophyll. 4) Die feste gelbe Substanz, die durch Salzsäure abgeschieden wird, erlangt auch die Fähigkeit, sich in Berührung mit Säuren blau zu färben, wenn sie einige Minuten an der Luft mit etwas Kali, Natron oder Baryt gekocht wird. — 5) Die grünen Pflanzentheile enthalten stets neben Chlorophyll die beiden gelben Substanzen. Man erhält leicht eine Lösung derselben, wenn man Chlorophylllösung mit einer ungenügenden Menge Thierkohle entfärbt. — 6) Die jungen Triebe verschiedener Arten von Evonymus (Fam. d. Rhamneen, Spindelbaum) enthalten nur die gelben Substanzen, ohne Spur von Chlorophyll. — 7) Die feste braune Substanz, die sich auf Zusatz von Oxalsäure aus einer Chlorophylllösung abscheidet, ist reich an Stickstoff. Sie ist identisch mit der von Miller und Morot (1) als Chlorophyll beschriebenen Substanz. — 8) Die Lösungen dieser braunen Substanz besitzen in hohem Grade den für Chlorophylllösungen beobachteten Dichroïsmus. Die Lösungen der gelben Substanz zeigen diese Eigenschaft nicht. — 9) Die Lösungen der braunen Substanz nehmen unter dem Einflusse der ätzenden Alkalien und der Luft eine orangegelbe Färbung an, die durch Sauerstoffabsorption bald in grün übergeht. — 10) Gewisse Metalloxyde und besonders Zinkoxyd, in Kalilauge gelöst, begünstigen diese Oxydation sehr. Man kann mit Hülfe einer organischen Säure den grünen Farbstoff auf Zeuge niederschlagen; doch wird dieses schöne Grün durch Luft und Licht rasch zerstört. — 11) Die Blätter der Pflanzen, die auf ihrer ganzen Oberfläche roth, braun oder violett gefärbt sind, besitzen darunter stets grüne Farbe im Frühjahr, gelbe Farbe im Herbst. Man kann sich davon überzeugen durch ein Gemisch von schwefliger Säure und Aether, welches das Cyanin der oberen Zellen entfärbt und das darunter befindliche Grün oder Gelb zum Vorschein kommen läſst.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1859, 562.

Xylindeïn.

A. Rommier (1) fand in dem grünlich-blauen abgestorbenen Holze, aus dem Fordos (2) seine Xylochloersäure erhielt, einen anderen, *Xylindeïn* genannten Farbstoff. — Zur Darstellung wird das getrocknete und gepulverte Holz mit 1 procentiger Kali- oder Natronlauge mehrmals ausgezogen, und die filtrirten und abgepreſsten Auszüge mit Salzsäure gefällt. Der so erhaltene voluminöse Niederschlag wird mit schwach saurem Wasser ausgewaschen. Aus 1 Kilogrm. Holz werden so im Mittel 60 bis 80 Grm. trockener Niederschlag erhalten, der mit 20 Grm. Kali in 1 Liter Wasser gelöst und hierauf mit 2 Liter 85 gradigem Alkohol und $^1/_2$ Liter gesättigtem, kalk- und magnesiafreiem Salzwasser behandelt wird. Es wird so das Xylindeïn gefällt, während die Humussubstanzen in Lösung bleiben. Diese Behandlung wird mehrmals wiederholt, bis der Alkohol keine Humussubstanz mehr enthält. Die Masse wird dann mit Alkohol gewaschen, in Wasser gelöst, mit Salzsäure ausgefällt und unter der Luftpumpe getrocknet. — Das so erhaltene Xylindeïn enthielt 50,23 pC. C, 5,33 pC. H, 2,63 pC. N, 41,81 pC. O und Spuren von Eisen und Kalk. Es ist fest, amorph, dunkelgrün; Wasser löst es (in wasserhaltigem Zustand) mit prächtig grünblauer Farbe leicht auf; durch Kochsalz und durch Säuren, ausgenommen die Essigsäure, wird es aus dieser Lösung grün gefällt. In Alkalien und kohlens. Alkalien löst es sich äuſserst leicht mit grüner, bei vorwaltendem Alkali grüngelber Farbe, während die Xylochloersäure unlöslich ist. Concentrirte Schwefel-, Salpeter- und Salzsäure lösen es unter rascher Zersetzung. Mit Kalk und Magnesia bildet es einen in Wasser, Alkohol u. s. w. unlöslichen Lack. Es ist unlöslich in starkem Alkohol, Aether, Holzgeist, Schwefelkohlenstoff und Benzol; Chloroform nimmt in Berührung

(1) Compt. rend. LXVI, 108; J. pr. Chem. CVII, 120; Zeitschr. Chem. 1868, 253; Chem. Centr. 1868, 430.— (2) Jahresber. f. 1863, 564.

Xylindeïn. mit dem wasserhaltigen Xylindeïn schwach blaue Farbe an. Wie der Indigo wird es durch alkoholische Kalilauge und Glucose reducirt. Die Lösung wird braun, an der Luft jedoch wieder grün und setzt dann die Masse gelatinös ab. Auf Seide und Wolle fixirt es sich leicht ohne Beizmittel und färbt sie blaugrün.

Fette. Th. Wimmel (1) stellte Versuche an über den Schmelzpunkt der Fette und ihr Verhalten beim Erstarren, deren allgemeine Resultate schon S. 8 mitgetheilt wurden. Wimmel giebt das Specielle in folgender Tabelle :

	schmilzt bei :	erstarrt bei :	erwärmt sich dabei auf :
a) *Eigentliche Fette :*			
Rindertalg :			
frischer	43°	33°	36-37°
älterer	43 1/2°	34°	38°
Hammeltalg :			
frischer	47°	36°	40-41°
alter	50 1/2°	39 1/2°	44-45°
Schweineschmalz	41 1/2-42°	30°	32°
Butter :			
frische	31-31 1/2°	19-20°	19 1/2-20 1/2°
Fafs-	32 1/2°	24°	25 1/2°
Japanwachs	53 1/2-54 1/2°	40 1/2-41°	45 1/2-46°
Cacaobutter	33 1/2-34°	20 1/2°	27-29 1/2°
Cocosöl	24 1/2°	20-20 1/2°	22-23°
Palmöl :			
frisches, weiches	30°	21°	21 1/2°
„ , härteres	38°	24°	25°
altes	42°	38°	39 1/2°
Muscatbutter	43 1/2-44°	33°	41 1/2-42°.
b) *Fettähnliche Substanzen :*			
Bienenwachs :			
gelbes	62-62 1/2°	erstarren gleich unter dem Schmelzpunkt ohne Erwärmung.	
weifses	63-63 1/2°		
Wallrath	44-44 1/2°		

(1) In der S. 8 angeführten Abhandlung.

Wachs.

Das *Carnahubawachs* schmilzt nach P. Berard (1) bei 84°. Es ist in Alkohol nicht völlig löslich. Der in Alkohol lösliche Theil ist *Cerotinsäure* (Schmelzpunkt 77°), die durch Umkrystallisiren sehr leicht rein erhalten wird. — Das hiervon befreite Wachs, ein *Aether*, schmilzt bei 86° und liefert mit schmelzendem Kali eine mit wenig Wasser leicht abzuscheidende nicht schmelzbare harte Masse. Diese giebt an Aether einen beim Erkalten krystallisirenden Körper ab, der bei 88° schmilzt, den *Alkohol* des verseiften Aethers. Man kann ihn auch durch Auflösen der Seife in viel Wasser und Fällen der milchigen Flüssigkeit zugleich mit der Barytseife im Niederschlag bekommen, dem er durch Alkohol entzogen wird. — Die Kali- und Barytseife, unlöslich in Aether und Alkohol, liefern bei Zersetzung mit Salzsäure eine bei 75° schmelzende *Säure*. Sie schwimmt auf der Oberfläche der Lösung der Chlormetalle und erstarrt zu einem festen Kuchen beim Erkalten.

Schwarzes Wachs.

W. G. Smith (2) untersuchte ein schwarzes, aus Madras eingeführtes Wachs (vielleicht von schwarzen Bienen, die ihre Nester unter der Erde haben). Es bestand aus zwei Schichten : die obere ist pechschwarz, von muscheligem Bruch und 0,985 spec. Gewicht, die untere braunschwarz, von körnigem Bruch und 1,462 spec. Gewicht. Die obere Schicht schmilzt bei 64°,5. — Es wurde zuerst mit siedendem Alkohol, dann mit Aether erschöpft. Der Rückstand bildet mit Chloroform sofort eine undurchsichtige syrupartige Flüssigkeit. Mit ätzendem Alkali erhitzt entwickelt er Ammoniak. Die ätherische Lösung enthielt eine leicht schmelzende, in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform leicht lösliche, ebenfalls stickstoffhaltige braune Masse, die von alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen

(1) Bull. soc. chim. [2] IX, 41 ; Zeitschr. Chem. 1868, 415 ; Chem. Centr. 1868, 928. — (2) Chem. News XVII, 250 ; Bull. soc. chim. [2] X, 328.

Schwarzes Wachs.

wird. Die alkoholische Lösung enthielt Cerotinsäure, die sich beim Erkalten abschied, und lieferte beim Eindampfen das Ceroleïn. — Die Zusammensetzung des Wachses war:

Ceroleïn	15,054
Cerotinsäure	63,602
In Aether löslicher Farbstoff . .	17,088
In Aether unlöslicher Farbstoff .	4,253.

Carvol.

S. Arndt (1) theilt in einer vorläufigen Notiz mit, dafs das *Carvol* (aus Kümmelöl), wenn es im feuchten Zustand dampfförmig über erhitzten Zinkstaub geleitet und hierauf mit Natrium behandelt wird, ein Gemenge zweier *Kohlenwasserstoffe* liefert, deren *einer* bei 173° siedet und der Formel $\mathrm{C_{10}H_{16}}$ entspricht, während der *andere*, bei 176 bis 178° siedende Theil der Formel $\mathrm{C_{10}H_{14}}$ entspricht. Letzterer scheint mit dem *Cymol* (aus Römisch-Kümmelöl) identisch zu sein; er giebt, wie auch der erstere, mit chroms. Kali und Schwefelsäure reichliche Mengen von Terephtalsäure.

Cicuten.

A. H. van Ankum (2) berichtet über die Bestandtheile der Wurzel von *Cicuta virosa*. Er erhielt aus 75 Kilogrm. Wurzeln 90 Grm. ätherisches Oel. Dasselbe war neutral und enthielt weder einen Aldehyd noch einen zusammengesetzten Aether. Es wurde daraus durch fractionirte Destillation ein Oel erhalten, das nach Analyse und Dampfdichtebestimmung (gefunden 4,809, berechnet 4,79) die Formel $\mathrm{C_{10}H_{16}}$ besitzt, mithin zu den Camphenen gehört. Dieses *Cicuten* siedet bei 166°, hat das spec. Gewicht 0,87038 bei 18°, löst sich in 4,82 Th. Weingeist (vom spec. Gewicht 0,84) und in 8,65 Th. Weingeist (von 0,85 spec. Gewicht), ist mit absolutem Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen mischbar. Es dreht die Polarisationsebene nach

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 203; Zeitschr. Chem. 1868, 730. — (2) J. pr. Chem. CV, 151; Zeitschr. Chem. 1869, 248; Bull. soc. chim. [2] XII, 68.

Cicuten.

rechts (für gelbes Licht $\alpha = + 14^0,7$), verbindet sich mit Wasser (bei Anwendung einer Mischung von 1 Th. Salpetersäure, 3 Th. Weingeist von 85 pC. und 4 Th. Cicuten) zu einem Hydrat, das Geruch und Krystallform des Terpentinölhydrates besitzt; mit Salzsäuregas bildet es eine flüssige, in einer Kältemischung erstarrende Verbindung, mit Chlor ein zähes Substitutionsproduct $\text{G}_{10}H_{12}Cl_4$. Mit Nitroprussidnatrium giebt es beim Kochen einen grünen oder bläulich-grünen Niederschlag; mit einer gröſseren Menge Jod plötzlich vermischt, explodirt es. Ein Alkaloïd ist in der Wurzel nicht enthalten; auch gelang es Ankum nicht, den giftigen Bestandtheil zu isoliren.

Copaivabalsam.

E. G. Strauſs (1) hat den jetzt gewöhnlich im Handel vorkommenden *Copaivabalsam*, der als *Maracaibobalsam* bezeichnet wird, näher untersucht. Er ist von syrupdicker Consistenz, weingelber Farbe und hat ein spec. Gewicht $= 0,990$ bei 15^0. Mit Weingeist, Aether oder Benzol mischt er sich in allen Verhältnissen, ebenso mit concentrirtem wässerigem Ammoniak. Durch kochende Natronlauge wurde das ätherische Oel von den harzartigen Theilen befreit und hierauf nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirt. Sein spec. Gewicht ist 0,921 bei 10^0; es siedet bei 250 bis 260^0. Es ist in etwa 3 Th. absolutem Weingeist löslich. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel G_5H_8, doch ist sein Moleculargewicht $\text{G}_{20}H_{32}$, insofern Strauſs die Dampfdichte desselben bei 300^0 zu 9,5 fand.

Die von dem Oel getrennte Natronlauge schied auf Zusatz von Salmiaklösung einen reichlichen Niederschlag ab, und die davon abfiltrirte Lösung gab nach dem Uebersättigen mit Salzsäure einen farblosen krystallinischen Niederschlag. Derselbe bestand aus einer von Strauſs als *Metacopaivasäure* bezeichneten Säure, deren Zusammen-

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 148; Zeitschr. Chem. 1869, 301; Bull. soc. chim. [2] XI, 502.

Copaivabalsam. setzung der Formel $Є_{22}H_{34}Θ_4$ entspricht. Sie bildet weiſse Krystallblätter, die in Wasser unlöslich, in Weingeist, sowie in Aether leicht löslich sind. Sie schmilzt bei 205 bis 206°. Das durch Fällen dargestellte Silbersalz entspricht der Formel $Є_{22}H_{32}Ag_2Θ_4 + H_2Θ$. Es verliert das Wasser erst bei 150°. Das als bläulich-grüner Niederschlag erhaltene Kupfersalz entsprach der Formel $Є_{22}H_{32}Cu_2Θ_4 + H_2Θ$.

Die Metacopaivasäure scheint mit der von C. Werner (1) aus Gurgunbalsam (Woodöl) dargestellten und als Gurgunsäure bezeichneten Säure identisch zu sein, doch fand Werner den Schmelzpunkt Seiner Säure bei 220°.

Der Maracaibobalsam ist daher in Betreff seiner Harzsäure von dem gewöhnlichen Copaivabalsam verschieden und nähert sich mehr dem Gurgunbalsam.

Pikrotoxin. H. Köhler (2) machte Mittheilungen über *Pikrotoxin*. Der Abhandlung, welche gröſstentheils längst Bekanntes enthält, entnehmen wir Folgendes. Der wässerigen Lösung wird es durch Schütteln mit Aether nur entzogen, wenn diese freie Säuren enthält. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer gold- oder ockergelben, fast crocusfarbigen Flüssigkeit, wird aber in der Siedehitze durch Schwefelsäure verkohlt. Ein mit Kalibichromat befeuchteter Glasstab erzeugt in dieser Lösung blauviolette Streifen, welche confluiren, schmutzig braunviolett, dann braungrün werden und schlieſslich eine apfelgrüne Flüssigkeit entstehen lassen. Diese giebt beim Verdünnen mit Wasser keinen Bodensatz. Die gelbe Farbe der Lösung in Schwefelsäure verschwindet auf Zusatz von Salpetersäure sofort. Verdampft man die Salpetersäure vorsichtig, so färbt sich die Lösung wieder gelb

(1) Jahresber. f. 1862, 461. — (2) N. Rep. Pharm. XVII, 198.

Pikrotoxin.

und gelingt die Reaction mit chroms. Kali fast eben so gut, als vorher. In concentrirter Salpetersäure löst sich Pikrotoxin farblos. Auf Zusatz von Kalibichromat resultirt eine mahagonibraune, beim Kochen im Wasserbad und Ammoniakzusatz unverändert bleibende Flüssigkeit. Setzt man der salpeters. Lösung etwas Zinnchlorür bei, so tritt keine Farbenreaction ein (Unterschied von *Brucin*). Verdunstet man einige Pikrotoxinkrystalle mit officineller Phosphorsäure vorsichtig, so entsteht ein *schmutzigbraun-violetter* Fleck, während sich Geruch nach chinesischer Tusche entwickelt. Die Lösung in Natronlauge reducirt Kupferlösung. Mischt man gepulvertes Pikrotoxin mit 3 bis 5 Th. reinstem Salpeter, setzt dann ein bis zwei Tropfen concentrirte Schwefelsäure zu und macht diese Mischung rasch mit Natronlauge stark alkalisch, so wird sie vorübergehend ziegelroth gefärbt. (Auch bei Anwendung völlig reinen Pikrotoxins.) Die auf diese Eigenschaften gegründete Nachweisung des Pikrotoxins (besonders in Bier) ist in der Abhandlung näher beschrieben.

Morin.

F. Goppelsröder (1) wies durch zahlreiche Versuche nach, daſs die thonerdefreien, alkoholischen oder ätherischen Auszüge des Kubaholzes (2) nicht fluoresciren, wohl aber, wenn sie unter Zusatz einer Säure mit einem löslichen Thonerdesalze versetzt werden. Der Kubaholzthonerdelack löst sich in salzsäurehaltigem Alkohol zu einer prachtvoll grün fluorescirenden Füssigkeit. Die Lösungen des Morins und Maclurins fluoresciren für sich allein nicht. Versetzt man aber Morinlösung mit etwas Thonerdesalzlösung, so tritt die Fluorescenz ein; ebenso bei Anwesenheit von etwas Thonerde. Das reine Maclurin besitzt diese Eigenschaft nicht. — Vermittelst dieses Verhaltens läſst

(1) J. pr. Chem. CIV, 10; Pogg. Ann. CXXXIV, 152; Zeitschr. Chem. 1868, 607; Bull. soc. chim. [2] X, 491. — (2) Jahresber. f. 1867, 770.

Morin. sich $^{1}/_{6000}$ Mgrm. Morin in 1 CC. Alkohol leicht nachweisen durch die grüne Färbung des Lichtkegels, der durch eine Linse in die Flüssigkeit geworfen wird; ebenso läfst sich $^{1}/_{600}$ Mgrm. Thonerde als Salz in 1 CC. Wasser gelöst durch Morinlösung nachweisen. — Andere Metallsalze scheinen die Fluorescenz nicht zu bewirken; sie scheint auf der Bildung von Morinthonerde zu beruhen. — Durch oxydirende Agentien, z. B. salpeters. Silberoxyd (in der Kälte), Kali oder Natron wird das Morin in eine gelb fluorescirende Substanz verwandelt; doch scheint die Oxydation leicht weiter zu gehen.

Atractylsäure. In der Wurzel von *Atractylis gummifera* L. ist nach Lefranc (1), neben Inulin, linksdrehenden Zuckerarten, einem Balsam, Asparagin (im Mai), das sauer reagirende Kalisalz einer Säure enthalten, die in sich die Elemente der Schwefelsäure, Valeriansäure und einer linksdrehenden Zuckerart vereinigt. Zu seiner Darstellung wird die trockene Wurzel mit siedendem Wasser ausgezogen, die Lösung eingedampft und der Rückstand mit 85 procentigem Alkohol ausgezogen. Aus dieser Lösung krystallisirt beim Eindampfen das *atractyls. Kali* $2(KO)HO, S_4O_{12}, C_{60}H_{52}O_{20}$ in kurzen, zarten, doppelt-brechenden prismatischen Nadeln, die farb- und geruchlos, von bitterem Geschmack, in Wasser und verdünntem Alkohol löslich sind und die Polarisationsebene nach links drehen ($\alpha = - 5^0,77$). Die verdünnte Lösung wird durch Chlorbaryum nicht gefällt, aus der concentrirten fällt *atractyls. Baryt*, löslich bei Ueberschufs von Wasser oder auf Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure. Wird die Lösung dagegen mit Salzsäure angesäuert und zum Sieden erhitzt, so bildet sich Schwefelsäure, Valeriansäure und ein alkalische Kupferlösung reducirender Zucker; bei längerem Kochen scheidet sich ein flüssiges, in der Kälte

(1) Compt. rend. LXVII, 954; Zeitschr. Chem. 1869, 94; Chem. Centr. 1869, 478; J. pr. Chem. CVII, 181; Bull. soc. chim. [2] XI, 499.

erstarrendes Harz aus. — Zur Darstellung der freien *Atractylsäure* wird aus der Lösung des Kalisalzes durch basisch-essigs. Blei das basische Bleisalz gefällt und dieses mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Sie ist äufserst löslich in Wasser; ihre Lösung ist farb- und geruchlos, von sehr saurem, zusammenziehendem, bitterem und zuckerartigem Geschmack, röthet Lackmus und wird durch Chlorbaryum nicht gefällt. Beim Erhitzen liefert sie Schwefelsäure, Valeriansäure, einen Zucker und ein Harz. Sie ist dreibasisch und hat (nach den Analysen des Silber-, Kali- und Barytsalzes) die Formel $3HO, S_4O_{12}, C_{60}H_{52}O_{20}$. — Die trockene Wurzel enthält 0,5 pC. an Kalisalz (die frische 0,1 pC.).

Atractylsäure.

Dubrunfaut (1) hat das in dem Malz enthaltene Ferment durch Fällen des Malzauszugs mit dem doppelten Volum 90procentigen Alkohols dargestellt, mit dem Namen *Maltin* belegt, indem er bemerkt, dafs es weit wirksamer als die nach Payen's und Persoz' Methode aus dem Malzauszug dargestellte *Diastase* sei, und dafs es mit Gallusgerbsäure eine unlösliche Verbindung gebe, welche noch die Wirksamkeit des Ferments besitze. Das Maltin sei im Stande, sein ein- bis zweimal hunderttausendfaches Gewicht an Stärkmehl flüssig zu machen. Gutes Malz enthalte nicht weniger als 1 pC. Maltin. Das nach Payen's und Persoz' Verfahren dargestellte Ferment werde durch die zu seiner Reinigung angewendete Behandlung gröfstentheils verändert.

Maltin.

Payen (2) erwiedert hierauf, dafs er deshalb später eine Methode der Isolirung der Diastase beschrieben (3) habe, welche diese Veränderungen möglichst zu vermeiden sucht.

(1) Compt. rend. LXVI, 274; Chem. Centr. 1868, 1026; Zeitschr. Chem. 1868, 351; Bull. soc. chim. [2] X, 54. — (2) Compt. rend. LXVI, 460; Chem. Centr. 1868, 1028. — (3) Jahresber. f. 1866, 662.

Pflanzenchemie und Pflanzenanalysen. Eschenblätter.

W. Gintl (1) berichtet über einige Bestandtheile von *Fraxinus excelsior* L. — Die gegen Ende des Frühjahrs gesammelten Blätter wurden mit heifsem Wasser erschöpft und der dunkelbraune Aufgufs nach dem Erkalten zuerst mit neutralem, dann mit basisch-essigs. Bleioxyd fractionirt gefällt. Die so erhaltenen acht Fractionen wurden mit Schwefelwasserstoff zerlegt u. s. w. — Aus den ersten Antheilen des mit neutralem essigs. Bleioxyd entstandenen Niederschlags wurde neben *Fett*, *Pectin* und einem *harzartigen Körper* eine *krystallisirbare Säure* (welche sich bei späterer (2) Untersuchung als optisch unwirksame Aepfelsäure (3) ergab) erhalten; die letzten Antheile hiervon, sowie die mit basisch-essigs. Bleioxyd erhaltenen Fractionen enthielten einen eigenthümlichen *Gerbstoff* und noch folgende zwei Stoffe. Die nach dem Abfiltriren vom Schwefelblei erhaltene gelbliche Flüssigkeit giebt nämlich nach dem Einengen auf Zusatz von Alkohol einen anfangs flockigen, krystallinisch werdenden Niederschlag von *Inosit* (auf 50 Pfd. Blätter 10 Grm.). Dieser wurde mit Thierkohle entfärbt und wurden durch langsames Verdunsten einer kalt gesättigten wässerigen Lösung sehr hübsche Krystalle $\mathrm{C_6H_{12}O_6 + 2\,H_2O}$ erhalten. Nach Zepharovich's Messungen sind es monoklinische Prismen, wobei a : b : c = 1,0872 : 1 : 1,5602 und der Achsenwinkel ac = 68°21′ beträgt. Dieselben verlieren beim Liegen an der Luft ihr Krystallwasser nach und nach vollständig. Eine bei 10°,5 gesättigte wässerige Lösung vom spec. Gewicht 1,028 enthält 6,347 pC. wasserfreien oder 7,61 pC. krystallisirten Inosit. Versuche, den Inosit mit nascirendem Wasserstoff in eine wasserstoffreichere Verbindung überzuführen, mifslangen. — Der schwefelbleihaltige Nie-

(1) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LVII, 769; J. pr. Chem. CIV, 491; Zeitschr. Chem. 1869, 377; Bull. soc. chim. [2] XI, 503; Chem. Centr. 1869, 230. — (2) Wien. Acad. Ber. (zweite Abth.) LIX, 51; J. pr. Chem. CVI, 489. — (3) Vgl. Garot, Jahresber. f. 1858, 409.

Eschenblätter.

derschlag, wovon die inosithaltige Flüssigkeit abfiltrirt war, gab an kochenden Alkohol *Quercitrin* ab. — Nach dem Ausfällen des Aufgusses mit neutralem und basischessigs. Bleioxyd resultirte eine klare Flüssigkeit, in der durch Ammoniak ein bedeutender weifser Niederschlag entstand, der mit Kohlensäure zersetzt wurde. In der vom kohlens. Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit war *Mannit* enthalten (auf 50 Pfd. Blätter 60 Grm.). In der Mutterlauge hiervon fand sich eine *gummiähnliche Substanz*, sowie *Krümelzucker*. — Fraxin und Fraxetin konnten in den Blättern nicht nachgewiesen werden, ebenso keine Chinasäure. — In der Rinde (ebenfalls im Frühjahr gesammelt) fand sich aufser einem harzartigen Körper, Fraxin und Fraxetin, dagegen kein Quercitrin.

Upas Antiar.

J. E. de Vry und E. Ludwig (1) untersuchten den Milchsaft der *Antiaris toxicaria* Lechen. Der Milchsaft ist von weifser Farbe, mit einem Stich ins Gelbliche, dünnflüssig, vom spec. Gewicht 1,06 bei 22°. Er mischt sich mit Wasser; beim Schütteln mit Aether erhält man zwei Schichten. Er enthält kein Eiweifs, sondern wohl Pflanzencaseïn. — Aus 100 Th. Saft erhält man beim Eindampfen 37,9 Th. feste Substanz, in Form eines braunen Harzes mit muscheligem Bruche, wovon 0,62 Th. unverbrennlich sind. Von dem Rückstande löste Benzol oder leichtflüchtiges Steinöl etwa 30 pC., hierauf absoluter Alkohol 23 pC. — Die Lösung in Steinöl wurde eingedampft, mit Natronlauge verseift, die Seife mit Kochsalz ausgesalzen und hierauf mit Alkohol ausgezogen, wobei der gröfste Theil in Lösung geht, während eine *caoutchoucähnliche Masse* zurückbleibt. Die Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit Aether behandelt; es geht Harz und

(1) Wien. Acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 56; J. pr. Chem. CIII, 253; Chem. Centr. 1868, 144; Instit. 1868, 198; Zeitschr. Chem. 1869, 351; Bull. soc. chim. [2] XI, 177.

Upas Antiar. *ölsaures* Natron in Lösung, während die Seifen der fetten Säuren (*Palmitinsäure*, *Stearinsäure*) ungelöst bleiben. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich zuerst das *krystallisirte Antiarharz* in weifsen, federförmigen, seideglänzenden Krystallen ab. Es ist indifferent, verändert sich an der Luft nicht, enthält kein Krystallwasser und schmilzt weit über 100° zu einem farblosen, nach dem Erkalten spröden Harzkuchen. Es läfst sich aus Aether, kochendem Alkohol oder Steinöl umkrystallisiren und enthält 83,86 pC. C, 11,88 pC. H, 4,26 pC. O. In der Mutterlauge bleibt, nach der Entfernung des ölsauren Natrons, noch ein *amorphes Harz* zurück. — Der Rückstand, der beim Verdampfen des alkoholischen Auszugs erhalten wurde, löst sich in Wasser vollständig; die Lösung wurde mit basisch-essigs. Blei versetzt und so das Bleisalz einer *Säure* ausgefällt, welche mit Baryt ein lösliches Salz bildet. Das Filtrat wurde von Blei befreit und eingedampft, und so krystallinische Blättchen von *Antiarin* erhalten (etwa 4 pC.). Die Mutterlauge enthielt noch einen zuckerartigen Körper, der sehr zerfliefslich ist, sich in absolutem Alkohol, aber nicht in Aether löst, alkalische Kupferlösung beim Kochen reducirt und optisch inactiv ist. Das Antiarin, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, bildet farblose glänzende Blättchen, die bei 100° ihr Krystallwasser (11,32 pC.) verlieren. Das trockene Antiarin enthält 61,23 pC. C, 8,09 pC. H und 30,68 pC. O. Auf dem Platinblech verbrennt es ohne Rückstand mit dem Geruch, der auch beim Verbrennen des Zuckers auftritt. Es reagirt neutral, verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren; die Lösungen der schweren Metallsalze bringen keine Veränderung hervor. Eine wässerige Lösung von Gold- oder Platinchlorid löst das Antiarin ohne Veränderung; concentrirte Schwefelsäure löst es zu einer intensiv gelbbraunen Flüssigkeit. Ammoniakalische Silberlösung wird reducirt, besonders beim Erwärmen. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure scheidet sich ein gelbes Harz aus,

während Zucker in Lösung bleibt, der eine dem Traubenzucker entsprechende Menge Kupferoxyd reducirt.

Curcuma. P. Bolley, Suida und Lange (1) erhitzten gepulverte Curcumawurzel im Dampfstrom und rectificirten hierauf die auf dem Destillate schwimmenden Oeltropfen. Einzelne Tropfen gingen schon bei 130 bis 135° über, gröfsere Mengen zwischen 220 und 250°. Bei 250° kocht das Oel und wenige Grad darüber tritt unter starkem Aufwallen Zersetzung ein. Erwärmt man nicht über 245°, so bleibt ein terpentinartiger bräunlicher Körper von scharfem Geruch zurück. Die Zusammensetzung des zwischen 230 und 250° übergehenden Oeles, des *Curcumols*, entspricht sehr nahe der Formel $\mathrm{G_{10}H_{15}\Theta}$. Nimmt man mit Bolley die Formel $\mathrm{G_{10}H_{14}\Theta}$ an, so wäre es dem Carvol und Thymol isomer. Es giebt wie das Carvol mit weingeistigem Schwefelammonium einen krystallinischen Körper. — Das so mit Wasser ausgezogene Wurzelpulver ergab bei *partiellen* Fällungen mit weingeistiger Bleizucker-, zuletzt mit Bleiessiglösung verschieden gefärbte Niederschläge (gelb bis orange). Die daraus dargestellten Farbstoffe zeigten aufser der Farbenverschiedenheit auch verschiedenen Schmelzpunkt (48 bis 120°). Die Analyse des bei 120° schmelzenden Körpers ergab 69,07 C; 6,40 H; 24,53 O.

Porst. J. Trapp (2) destillirte die frisch gesammelten Blätter und Blüthen des wilden Rosmarins oder Porst' (*Ledum palustre* L.) mit den Wasserdämpfen, und erhielt so eine krystallinisch-fettige Masse von weifsgelber Farbe, durchdringendem und betäubendem Geruch, brennendem Geschmack, schwach saurer Reaction. Aus 1000 Pfunden wurden 26 Unzen dieses Oels erhalten. Es besteht aus zwei Theilen : einem flüssigen, hellgelben, und einem

(1) J. pr. Chem. CIII, 474; Zeitschr. Chem. 1868, 499. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. VII, 637; Zeitschr. Chem. 1869, 350.

Porst. festen krystallinischen, weifsen, seideglänzenden Theil (Stearopten). — Der krystallinische Theil bildet feine atlasglänzende Nadeln, schmilzt leicht und sublimirt ohne Zersetzung. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Krystalle rothbraun. Die dünnen Schichten der Flüssigkeit färben sich allmälig violett. Salpetersäure (1,20 spec. Gew.) färbt die Krystalle nicht; durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure entsteht violette Färbung. Dieselbe bewirkt rauchende Salpetersäure sofort; ebenso Eisenchlorid und Schwefelsäure, besonders wenn das Oel in etwas Chloroform gelöst ist. Diese Färbung wird an der Luft grasgrün, dann braun. (Diese Reactionen gleichen denen des Cholesterins). — Das flüssige Oel verbindet sich mit saurem schwefligs. Natron zu einer weifsen caoutchoucähnlichen Masse, aus der das Oel wieder abgeschieden werden kann.

Spanischer Pfeffer. E. Felletár (1) theilt einige oberflächliche Versuche mit, welche das Vorkommen eines flüchtigen *Alkaloïds* im spanischen Pfeffer (*Capsicum annuum*) darzuthun scheinen. Der Auszug desselben durch verdünnte Schwefelsäure lieferte bei Destillation mit Kalilauge ein alkalisch reagirendes Destillat von coniinartigem Geruch, das mit Schwefelsäure gesättigt und eingedampft, an Weingeist eine geringe Menge eines Salzes abgab. Durch Behandeln mit Kalilauge und Schütteln mit Aether wurde eine Lösung der Base erhalten, die im Wasserstoffstrom destillirt ein stark alkalisches Destillat lieferte, während der Rückstand in der Retorte bei stärkerem Erhitzen verkohlte. Das alkalische ätherhaltige Destillat verlor beim Sättigen mit Salzsäure seinen Coniingeruch und gab einen äufserst geringen krystallinischen Rückstand.

Sennesblätter. M. Kubly (2) weist nach, dafs Rau's (3) *Sennin* nur Schwefel war, gemengt mit einer Spur einer bitterschmeckenden organischen Substanz.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 360. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 21. — (3) Jahresber. f. 1866, 706.

Caragheen.

Blondeau's (1) Angaben über das im *Caragheen* (*Fucus crispus* L.) enthaltene Goëmin fanden F. A. Flückiger und L. Obermaier (2) nicht bestätigt. Der Caragheenschleim, nach derselben Methode erhalten, lieferte bei der Verbrennung 15,9 pC. Asche, enthielt 0,88 pC. Stickstoff und keinen unoxydirten Schwefel. Das Caragheen selbst enthielt 1,012 pC. Stickstoff und nicht unerhebliche Mengen von Sulfaten (3). — Der gepulverte Schleim quillt in kaltem Wasser auf und löst sich in einer genügenden Menge zu einer ziemlich klaren neutralen Flüssigkeit. Auch der frische Schleim reagirt neutral, und wird durch Eisenchlorid und kiesels. Natron nicht gefällt, wohl aber durch neutrales essigs. Bleioxyd. Er färbt sich nach Befeuchtung mit Schwefelsäure durch Jod nicht blau und wird von Kupferoxydammoniak nicht aufgelöst. Mit starker Salpetersäure anhaltend gekocht, liefert er reichlich Schleimsäure. — Der Schleim (4) von *Sphaerococcus tenax* Agardh und verwandten Arten, der im ostasiatischen Handel unter dem Namen *Agar-Agar* oder *Tjentjan* vorkommt, zeigt gegen Kupferoxydammoniak dasselbe Verhalten.

Kork.

M. Siewert (5) wiederholte die früheren Untersuchungen über Kork. Geraspelter Kork giebt an siedenden Alkohol von 95° Trall. 10 pC. ab; der so ausgelaugte Kork gab an wasserfreien Alkohol, Chloroform, Aether, Benzol fast nichts mehr ab. Aus dem alkoholischen Auszug scheidet sich zuerst das *Cerin*, nach Siewert *Phellylalkohol* $G_{17}H_{28}\Theta$, krystallinisch ab (1,75 pC.). Dasselbe ist weifs, neutral, schmilzt bei 100°, löst sich in 500 Th. siedendem, in 5000 Th. kaltem absolutem Alkohol. — Mit den letzten Theilen des Cerins scheidet sich eine gelbliche, nicht krystallinische Fettsubstanz (2,5 pC.) aus, *Dekacryl-*

(1) Jahresber. f. 1865, 659. — (2) Vierteljahrsschr pr. Pharm. XVII, 519. — (3) Vgl. auch bei Marchand, Jahresber. f. 1866, 703. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1859, 562. — (5) J. pr. Chem. CIV, 118; Zeitschr. Chem. 1868, 383; Bull. soc. chim. [2] XI, 171.

Kork. *säure* $C_{10}H_{18}O_2$. Sie reagirt sauer, löst sich in 1200 Th. kaltem und 52 Th. heifsem Alkohol, bildet weifse, gelb eintrocknende Massen, schmilzt bei 86°. Sie löst sich schwer in wässeriger und alkoholischer Kalilauge; beim Erkalten scheidet sich ein gelblicher Niederschlag ab. — Der Rückstand hinterliefs beim Eindampfen eine feste Masse, die mit Wasser ausgekocht wurde, wobei eine (bis auf einen geringen Rückstand) in Alkohol leicht lösliche fettähnliche Substanz zurückblieb, das *Eulysin* (2,25 pC.). Das Eulysin $C_{24}H_{36}O_8$ ist in 10 Th. kaltem Alkohol löslich und schmilzt bei 150° unter Zersetzung. — Getrocknet ist es schwach gelb, krümelig; seine alkoholische Lösung, auf Papier verdunstet, durchzieht dasselbe wie Fett. Die hiervon getrennte wässerige Lösung setzt beim Erkalten einen mehr oder weniger zimmtfarbenen Niederschlag (1,0 pC.) ab, der aus *Corticinsäure* $C_{12}H_{10}O_6$ besteht. Sie reagirt sauer, ist in kochendem Wasser sehr schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten schnell als amorphes Pulver ab; in Alkalien löst sie sich mit tiefrother Farbe. — Durch Eindampfen der wässerigen Lösung wurde eine schwarze bröcklige, zu einem rothen Pulver zerreibliche Substanz erhalten, das *saure Kalksalz* $C_{27}H_{21}CaO_{17} + 4H_2O$ einer *Gerbsäure*. Die Lösung fällt Leimlösung gelbbraun, Brechweinstein grau; Chlornatrium giebt einen rothbraunen flockigen Niederschlag; ammoniakalische Silberlösung wird in der Kälte reducirt; Kalihydrat und Ammoniak färben die Lösung roth; Barytwasser giebt einen braunen Niederschlag $C_{15}H_{13}BaO_8$. Aufserdem wurden noch Salze $C_{27}H_{21}CuO_{17}$ (?); $C_{27}H_{20}Cu_2O_{17}$ und $C_{34}H_{22}CuKO_{24}$ erhalten, zum Theil schon Zersetzungsproducte.

In verschiedenen Theilen des *Gewürzstrauchs* (*Calycanthus floridus* L.) ist nach Th. Hermann (1) eine durch Kry-

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 571; aus Sitzungsber. d. Gesellschaft zur Beförd. d. ges. Naturw. zu Marburg, 1868, 51.

stallform und andere physikalische Eigenschaften gut characterisirte Verbindung enthalten, die in wässeriger Lösung eine aufserordentlich starke blaue Fluorescenz zeigt. Ihrem chemischen Verhalten und ihrer Zusammensetzung ($Є_{25}H_{28}Θ_{11}$) nach gehört die Verbindung zu den Glucosiden und reiht sich ein zwischen Aesculin und Fraxin.

Rofskastanienblätter.

Die mit kochendem Wasser ausgezogenen Blätter der Rofskastanie geben, nach F. Rochleder (1), an siedenden Weingeist noch einige Bestandtheile ab, nämlich neben Chlorophyll einen *wachsartigen Körper*, eine als *harzartige* Modification des Kastanienroths bezeichnete Substanz, etwas Gerbsäure, sowie eine in Wasser und Natronlauge unlösliche, in Essigsäure lösliche Substanz, die beim Erhitzen nach Weihrauch riecht.

Gerbsäuregehalt.

Ferd. Müller (2) theilt eine Uebersicht des Gehaltes der Rinde mehrerer australischer Bäume an Gerbsäure und Gallussäure mit :

	Gerbsäure	Gallussäure
Eucalyptus Stuartiana	4,6 pC.	0,7 pC.
„ longifolia	8,3 „	2,8 „
„ corymbosa	27 „	0,8 „
„ sp. Peppermint	20,4 „	0,8 „
„ sp. Grey Gum	4,9 „	0,4 „
Acacia subporosa	6,6 „	1,2 „
„ penninervis	17,9 „	3,8 „
Angophora intermedia	2,9 „	0,9 „
Eugenia Smithii	16,9 „	3,6 „
Banksia serrata	10,8 „	0,7 „
Pittosporum undulatum	1,2 „	0,7 „
Brachychiton populineum	2,6 „	0,6 „

Scammonium.

A. Jefsler (3) untersuchte die Rhizome von *Cynanchum monspeliacum*, deren weifser Milchsaft, von Anfangs

(1) Wien. Acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 604; J. pr. Chem. CIV, 385; Zeitschr. Chem. 1868, 728; Chem. Centr. 1869, 241; Bull. soc. chim. [2] XI, 422. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 296. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 266.

Scammonium.

mildsüfslichem, hintennach kratzendem Geschmack, eingetrocknet das s. g. *französische Scammonium* vorstellt. Die Untersuchung ergab :

Wachsartige Materie	0,62 pC.
Harz	3,24 „
Stärkmehl	7,20 „
Gummi, Zucker, Gerbstoff und wässerigen Extractivstoff	8,25 „
Zellgewebe	55,20 „
Aschenbestandtheile	13,18 „
Wasser	12,13 „
	99,82 pC.

Die Asche enthielt in dem in Wasser löslichen Antheil : Kali, Natron, Chlor und Schwefelsäure, nebst sehr geringen Mengen von Magnesia und Spuren von Kalk; in dem in Salzsäure löslichen Theil : Kohlensäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Thonerde; aufserdem fand sich Kieselsäure.

Das Harz ist röthlichbraun, in dünnen Blättchen braungelb durchsichtig, von schwachem eigenthümlichem Geruch und süfslichem Geschmacke, beim Kauen zwischen den Zähnen erweichend. Auf Platinblech erhitzt, schmilzt es unter Entwickelung eines schwach riechenden Rauches; die Kohle hinterläfst nach heftigem Erhitzen nur Spuren von Asche. Wasser ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Kochen zertheilt sich das Harz darin theilweise emulsionsartig. In Weingeist und Chloroform ist es vollständig löslich. Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol sind ohne wesentliche Einwirkung, färben sich aber gelb. In kochender Natronlauge ist es nur zum Theil löslich; Salzsäure scheidet aus dieser Lösung nichts ab. Kochende Salpetersäure löst es theilweise unter Entwickelung von salpetriger Säure. Kochende Salzsäure ist ohne Einflufs. Die weingeistige Lösung wird durch Königswasser strohgelb gefärbt, wobei sich das Harz mit rother Farbe abscheidet. Concentrirte Schwefelsäure färbt die weingeistige Lösung zuerst purpurn, dann rasch schmutziggrau, bei gröfserer Menge Schwefelsäure fast schwarzgrün. Die weingeistige Lösung wird durch Er-

Scammonium.

hitzen mit etwas Chromsäure nicht verändert. Chlor bleicht die weingeistige Lösung etwas, und auf Zusatz von viel Wasser scheidet sich das Harz mit graubrauner Farbe ab. Es wird durch Thierkohle nicht entfärbt. — Das s. g. französische Scammonium stellt harte schwarze Kuchen dar und ist ein Product von geringem Werth; bezüglich seiner Unterscheidung von aleppischem Scammonium ist die Abhandlung zu vergleichen.

Euphorbium.

Nach F. A. Flückiger (1) ist die Zusammensetzung des reinen, von Pflanzentheilen möglichst befreiten Euphorbiums, des eingetrockneten Milchsaftes einer nordwestafrikanischen Euphorbiaart :

Harz	38
Euphorbon . . .	22
Gummi	18
Aepfels. Salze . .	12
Anorganische Stoffe .	10.

Das *Euphorbon*, wahrscheinlich $C_{13}H_{22}O$, von bitterem Geschmack und durch Tannin fällbar, wird durch Ausfällen des wässerigen Auszugs mittelst Tannin in Flocken erhalten. Der Niederschlag wird gewaschen und noch feucht mit Bleiweifs angerieben, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Nachdem vom Filtrat die Hauptmasse des Alkohols abdestillirt ist, erhält man auf Zusatz von Wasser einen braungelben schmierigen Absatz. Dieser wird in Weingeist von 70 bis 75 pC. wieder gelöst und es krystallisirt beim Erkalten das Euphorbon in Warzen, die durch Wiederholung des Verfahrens farblos erhalten werden. Das Euphorbon löst sich sehr leicht in Aether, Benzol, Amylalkohol, Chloroform, auch in Aceton und Eisessig. Läfst man die Lösungen in Aether und Benzol langsam verdunsten, so efflorescirt es zuweilen in ziemlich langen federartigen Nadeln, aus der Lösung in Chloroform setzen

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 82.

Euphorbium. sich kurze doppeltbrechende Prismen ab. Bei raschem Verdunsten wird es als klarer Firnifs erhalten. Es ist in Wasser fast unlöslich (1 : 38000), erfordert bei 17°,5 59 Theile Alkohol (87 Vol.-pC.) zur Lösung; in kochendem Alkohol ist es reichlicher löslich. In reinem Zustand schmilzt es zwischen 106 und 116°. Es ist neutral, wird von Säuren und Basen nicht merklich mehr als von Wasser gelöst; schmelzendes Kalihydrat greift es nicht an, ebensowenig verdünnte Säuren, selbst beim Kochen. Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure und einer unkrystallinischen Säure (Camphresinsäure ?). Von Brom wird es heftig angegriffen. Bei der trockenen Destillation verkohlt es und giebt ein dickes braunes Oel und eine wässerige schwach saure Flüssigkeit. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich etwas schwer mit gelbbräunlicher Farbe; diese Lösung färbt sich mit Salpetersäure, Salpeter, chlors. und chroms. Kali violett. Es ist nach Versuchen von Th. Husemann ein energisches Drasticum. — Das nicht krystallinisch oder farblos zu erhaltende Harz ist der Träger der Schärfe des Euphorbiums und scheint die Zusammensetzung $G_{13}H_{22}O_2$ zu besitzen.

Cassia bijuga. Th. Peckolt (1) zeigte das Vorkommen von Chrysophansäure in der Rinde von *Fedegosa de mato virgem* (*Cassia bijuga*, Vogel), die zuweilen gegen Leber- und Milzaffectionen oder als Zusatz zu Abführmitteln, sowie in der Färberei angewandt wird. Die frische Rinde enthält in 1000 Theilen :

0,950	Wachsartige Substanz.	8,532	Gelbfärbenden Extractivstoff.
2,920	α-Harz, gelbbraun.	13,539	Zuckerhaltigen "
5,950	β-Harz, dunkelbraun.	1,039	Bitteren "
3,800	Eiweifsartige Substanzen.	2,487	Amorphen Bitterstoff (Fedegosabitter).
36,000	Satzmehlartige Substanz.	11,335	Gerbsäure.
35,140	α-Fedegosagelb.	0,409	Oxydirte Gerbsäure.
10,075	β-Fedegosagelb.		

(1) Arch. Pharm. CXXXIV, 37.

4,574 Chrysophansäure.
685,140 Wasser.
157,351 Pflanzenfaser.
20,759 Weinsäure, Aepfelsäure, äpfels. Kalk, Pectinsäure, schwefels. Kali, Chlormetalle, Magnesia und Kalkverbindungen, Gummi.

Cassia bijuga.

Die *Chrysophansäure* wird am besten erhalten, wenn man das trockene Rindenpulver durch Dampf extrahirt (?), die Lösung concentrirt und mit Alkohol ausschüttelt, die alkoholische Lösung verdampft, den Rückstand mit siedendem Wasser behandelt und mit dreibasischem Bleiacetat fällt. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat concentrirt und mit Aetheralkohol ausgezogen, die Lösung eingedampft und ihr schliefslich mit Chloroform die Chrysophansäure entzogen. Sie zeigte die bekannten Reactionen der Säure aus Rhabarber.

Aronswurzel.

Th. Koller (1) fand in der Aronswurzel als vorwiegende Bestandtheile fettes Oel, Harz, Gummi und Stärkmehl, aufserdem Eiweifs, Zucker, Citronsäure und Oxalsäure.

Plantago.

Die Blätter des spitzen, mittleren und grofsen Wegerichs *(Plantago)* enthalten nach Th. Koller (2) Chlorophyll, Harz, Wachs, Eiweifs, Pectin, Citronsäure und Oxalsäure.

Pomeranzen.

O. Huschke (3) versuchte vergebens, den Bitterstoff der Pomeranzen aus den unreifen Früchten zu isoliren.

Sassafras.

Nach W. Procter jun. (4) enthalten die Blätter des *Sassafras* hauptsächlich Schleim und Gerbstoff, und ertheilen dem Wasser, in dem sie lange Zeit gelegen haben, eine dicke Consistenz; durch Bleiessig wird der wässerige Auszug gefällt, nicht aber durch Alkohol. Die Frucht enthält ein scharfes, balsamisches Harz.

Gerste.

Nach K. Lintner (5) ist Cholesterin auch im Fette der Gerste enthalten.

(1) N. Jahrb. Pharm. XXX, 197. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXX, 139. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 424. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 262. — (5) N. Rep. Pharm. XVII, 279.

Maulbeerblätter.

Nach Bechi (1) enthalten die Blätter des Maulbeerbaums folgende Bestandtheile :

a. Blätter von *Morus alba* :

Gesammelt am :	17. April	29. April	6. Mai	15. Mai	10. Aug.
Wasser	78,890	76,720	75,500	62,000	67,000
Organische Substanz	18,957	21,604	22,500	34,880	28,780
Asche	2,153	1,676	2,000	3,120	4,220
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Stickstoff auf 100 Th. der frischen Blätter	1,100	1,050	0,900	0,798	0,560
Stickstoff auf 100 Th. der trockenen Blätter	5,210	4,510	2,205	2,100	1,700
Proteïnsubstanz in 100 Th. der trockenen Blätter	32,562	28,187	13,781	13,125	10,625

b. Blätter des wilden Maulbeerbaums :

Gesammelt am :	20. April	29. April	6. Mai	15. Mai	10. Aug.
Wasser	74,720	73,100	73,000	66,000	65,000
Organische Substanz	23,131	25,125	24,840	31,350	30,100
Asche	2,149	1,775	2,160	2,650	4,900
	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
Stickstoff der frischen Blätter	1,100	0,950	0,700	0,930	0,420
„ „ trockenen „	4,350	3,530	2,600	2,730	1,200
Proteïnsubstanz der trockenen Blätter	27,188	22,063	16,250	17,063	7,500

c. Blätter von *Morus cucullata* :

Gesammelt am :	17. April	20. April	24. April	6. Mai
Wasser	77,100	75,940	77,250	72,600
Organische Substanz	20,140	21,408	20,430	24,551
Asche	2,760	2,652	2,320	2,849
	100,000	100,000	100,000	100,000
Stickstoff der frischen Blätter	0,950	0,960	1,000	0,600
„ „ trockenen „	4,150	4,000	4,390	2,190
Proteïnsubstanz der trockenen Blätter	25,937	25,000	27,437	13,687

(1) Bull. soc. chim. [2] X, 224; Chem. Centr. 1868, 896.

Argemone mexicana.

Charbonnier (1) hat in den Blättern, Capseln und anderen Theilen der *Argemone mexicana* das Vorkommen von *Morphin* constatirt. Die Samen enthalten 36,2 pC. eines fetten trocknenden Oels, das in seinem 5 bis 6fachen Volum Weingeist löslich ist und abführend wirkt.

Harzbildung.

C. O. Harz (2) zeigt, dafs sich das Harz des Lärchenschwamms (3) (*Polyporus officinalis* Fries; *Agaricus albus*) aus den Zellwänden selbst bildet, nachdem diese vorher sich verdickt haben.

Keimen.

A. Hosaeus (4) hat das beim *Keimen* von Getreidearten auftretende *Ammoniak* (indem Er einen ammoniakfreien Luftstrom darüber leitete und das Ammoniak in titrirter Schwefelsäure auffing) bestimmt und gefunden, dafs 100 Th. der Samen hierbei entwickeln :

	a)	b)
Gerste	0,112 Th.	0,106 Th. Ammoniak,
Roggen	0,185 „	0,068 „ „
Weizen	0,051 „	0,207 „ „

a) während des Keimens entwickeltes Ammoniak, b) beim Trocknen der gekeimten Samen. (NB. Unter der Voraussetzung, dafs 1 CC. der angewandten sogenannten *Normalschwefelsäure* 1,7 Milligrm. Ammoniak sättigte.)

Saftsteigen.

A. Beyer (5) hat über das Saftsteigen in den Bäumen zur Frühjahrszeit eine Reihe von Versuchen angestellt, welche ergaben, 1) dafs die Concentration des Saftes mit der Entfernung vom Boden abnimmt (6), 2) dafs neben geringen Mengen von Eiweifs (1,3 bis 2,4 Th. in 100,000 Th.) und Ammoniak (1,4 Th. in 100,000 Th.) gröfsere Mengen anderer stickstoffhaltiger Körper, z. B. Asparagin, darin enthalten sind. In dem Saft der Hainbuche fand Er ferner äpfels. Kalk. Auch theilt Er Aschenanalysen der

(1) J. Pharm. [4] VII, 348. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 486. — (3) Jahresber. f. 1864, 613. — (4) Arch. Pharm. CXXXV, 42. — (5) Arch. Pharm. CXLIII, 221. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1865, 635.

Knospen, Blätter und des Saftes eines Baumes (welcher Species?) mit.

Aschenanalysen. Chinarinde.

Nach G. Lindenmeyer (1) verliert die Rinde von *China de Puerto Cabello* bei 110° 8,5 pC. an Gewicht und hinterläfst 3,5878 pC. Asche. Diese enthält in 100 Theilen:

0,916	Chlornatrium	0,245	Manganoxyduloxyd
11,509	Kali	0,378	Eisenoxyd
1,451	Natron	0,511	Schwefelsäure
41,887	Kalk	2,670	Phosphorsäure
2,741	Magnesia	1,651	Kieselsäure
0,488	Alaunerde	35,264	Kohlensäure.

Orangenbaum.

T. E. Thorpe (2) untersuchte die Asche von Wurzel, Stamm, Zweigen und Früchten von Orangenbäumen, die von der in Südostspanien und auf den Balearen herrschenden Krankheit zerstört waren. Er fand folgende Zusammensetzung (3):

	Wurzel	Stamm	Zweige	Frucht
Kali	6,74	10,79	3,49	51,64
Natron	6,50	3,22	0,75	1,45
Kalk	61,82	70,67	82,49	23,50
Magnesia	7,70	5,92	4,31	4,41
Eisenoxyd	1,23	—	0,51	0,14
Chlor	0,90	3,48	0,09	2,19
Phosphorsäure	1,57	2,66	4,83	12,07
Schwefelsäure	4,66	3,26	0,40	3,35
Kieselsäure	8,74	—	3,13	0,52
Schwefels. Kalk	0,14	—	—	0,73
	100,00	100,00	100,00	100,00

Apfelsinenschalen.

Nach O. Huschke (4) verlieren die Apfelsinenschalen bei mäfsiger Wärme 74,39, bei 110° noch 3,08, mithin im

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 290. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 515. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 und 1848, 1075 u. 1097, resp. Tabellen hierzu Nr. 13 bis 17 u. 118. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 284.

Apfelsinenschalen.

Ganzen 77,47 pC. Wasser (incl. einer kleinen Menge ätherischen Oeles); beim Verbrennen hinterlassen sie 1,21 pC. Asche. Die Asche enthält in 100 Theilen :

2,693	Chlornatrium	0,261	Eisenoxyd
14,071	Kali	0,527	Schwefelsäure
12,100	Natron	5,234	Phosphorsäure
26,900	Kalk	1,268	Kieselsäure
4,088	Magnesia	32,353	Kohlensäure.
0,069	Alaunerde		

Bixa Orellana.

Nach A. E. Ebert (1) hinterlassen die lufttrockenen Samen von *Bixa Orellana* auf 1000 Th. 51,476 Th. Asche; diese enthält auf 100 Theile :

4,584	Chlornatrium	0,167	Manganoxyduloxyd
27,410	Kali	0,765	Eisenoxyd
7,401	Natron	6,538	Schwefelsäure
6,484	Kalk	17,957	Phosphorsäure
7,106	Magnesia	12,627	Kieselsäure
0,808	Alaunerde	8,093	Kohlensäure.

Eiweifskörper. Caseïn.

A. Müller (2) hat Lösungen von Caseïn in verdünnter Natronlauge, sowie in phosphors. Natron, der Dialyse unterworfen, erstere bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, letztere bis keine Phosphorsäure mehr austrat, und fand, dafs die so erhaltenen Lösungen etwa 2 pC. Caseïn enthielten, das nur 0,11 pC. bis 0,16 pC. Asche hinterliefs.

Eine Lösung von *Stärkmehl* in Kalilauge verliert durch Dialyse schnell das Alkali, und es bleibt eine dünne Lösung, welche weder durch Kochen noch durch Säuren, aber durch Weingeist gefällt wird. Sie wird durch Jod-

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 438. — (2) J. pr. Chem. CIII, 49; Zeitschr. Chem. 1868, 530; Chem. Centr. 1868, 1055; Bull. soc. chim. [2] X, 59.

lösung ohne Trübung blau gefärbt. Der beim Verdunsten der Lösung bleibende Rückstand ist in Wasser unlöslich.

Legumin.

R. Theile (1) untersuchte, im Anschlufs an Seine Arbeit über Albumin (2), auch *Legumin* aus Erbsen, das Er auf die gewöhnliche Weise durch Fällen mit Weingeist darstellte. — Das gefällte Legumin wurde durch mehrtägiges Stehen in Weingeist und Schütteln damit, zuletzt durch Aether von Fett befreit. Es wurde hierauf bei 50° in einem andauernden trockenen Luftstrome und schliefslich unter der Luftpumpe getrocknet. Nach 8 tägigem Stehen unter derselben (Legumin erfordert also hierzu viel längere Zeit als Albumin) wurde eine gelbe, vollkommen spröde Masse erhalten, die zerrieben ein feines weifses Pulver gab. Aus zwei Pfund Erbsen wurden so 19 Grm. Legumin erhalten. — Das Legumin hinterliefs 6,72 bis 7,04 pC. Asche, die sich als *schwefelsäurefrei* erwies. Es verliert bis 140° erhitzt sprungweise 12,73 pC. Wasser. Theile schliefst aus den hierbei erhaltenen Resultaten, dafs das Legumin Wasser in festen Verhältnissen chemisch gebunden enthalte. Beim Erhitzen auf 160° trat schwach brenzlicher Geruch auf, der die beginnende Zersetzung andeutet, bei 170° trat alkalische Reaction ein, die sich bei 180° noch steigerte. — Als Mittel der Analysen berechnet Theile:

	C	H	N	S	O	Asche	Wasser
A.	41,30	7,45	13,60	0,74	—	6,71	12,73
B.	51,30	7,51	16,88	0,92	23,39	—	—

(A. directe Resultate der Analyse; B. daraus berechnete Resultate für bei 140° getrocknete aschenfreie Substanz.)

Als Resultat vielfacher Versuche ergab sich, dafs das bei der Einwirkung concentrirter Kalilauge auf Legumin auftretende Ammoniak geringer ist, als bei dem stick-

(1) Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. IV, 264. — (2) Jahresber. f. 1867, 772.

Legumin.

stoffärmeren Albumin; es enthält noch nicht $^{2}/_{10}$ des ganzen Stickstoffgehalts. Leucin und Tyrosin liefsen sich in dieser alkalischen Flüssigkeit nicht nachweisen. — Bezüglich der Erklärung über die Bildungsweise des Legumins aus Albumin verweisen wir auf die Abhandlung.

Anschliefsend an Seine Untersuchung über Glutencaseïn (1) untersuchte H. Ritthausen (2) nun auch die Proteïnsubstanzen verschiedener anderer Samen. Er unterscheidet in Folge dieser Untersuchung als wesentlich verschieden die Proteïnsubstanz der Mandeln und Lupinen, die Er *Conglutin* nennt, und die der Erbsen, Wicken, Saubohnen, Linsen und Bohnen, für die Er den Namen *Legumin* beibehält. Die zerstofsenen und von den Schalen abgesiebten Samen wurden mit kaltem Wasser von 4 bis 8°, wenn nöthig unter Zusatz von etwas Kalilauge, ausgezogen und die Lösungen decantirt. Die klaren Flüssigkeiten wurden mit verdünnter Essigsäure (1 : 8) gefällt, decantirt, filtrirt und der Filterinhalt mit 40 bis 50 procentigem Weingeist übergossen, wodurch er zusammenschrumpft und brüchig wird. Die brüchige Masse wurde mit Weingeist, dann mit Aether behandelt und schliefslich über Schwefelsäure getrocknet. — Die Präparate müssen 1) sich in Wasser klar lösen; 2) beim Kochen mit einer Mischung gleicher Vol. Schwefelsäure und Wasser eine klare braungelbe bis braunrothe Lösung liefern, die sich auf Zusatz von Wasser nicht trübt; 3) in kalihaltigem Wasser gelöst auf Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Kupfervitriollösung eine klare violette (nicht blaue) Flüssigkeit geben. Erfüllen sie diese Bedingungen nicht, so werden sie wieder in kalihaltigem Wasser (0,1 bis 0,2 pC. Kali enthaltend) in der Kälte gelöst und die filtrirte Lösung mit Essigsäure noch-

(1) Jahresber. f. 1866, 716. — (2) J. pr. Chem. CIII, 65, 193, 273; Zeitschr. Chem. 1868, 541; Chem. Centr. 1868, 501; Bull. soc. chim. [2] X, 298.

Legumin. mals gefällt. — Die Analysen der verschiedenen Präparate ergaben (auf asche- und phosphorsäurefreie Substanz berechnet im Mittel der Versuche) :

	Conglutin aus :				Legumin aus :	
	1. Süfsen,	2. Bitteren Mandeln	3. Gelben,	4. Blauen Lupinen	5. Erbsen, Linsen, Wicken, Saubohnen	6. Bohnen
C	50,24	50,63	50,83	50,66	51,48	51,48
H	6,81	6,88	6,92	7,03	7,02	6,96
N	18,37	17,97	18,40	16,65	16,77	14,71
O	24,13	24,12	23,24	25,21	24,33	26,35
S	0,45	0,40	0,91	0,45	0,40	0,45

Das Conglutin und Legumin lieferten von 100 Theilen :

Asche	1. 2,66	2. 1,23	3. 1,45	4. 1,71	5. 1,44-3,58	6. 3,54-3,57
mit P_2O_5	(2,38)	(1,20)	(1,44)	(1,53)	(1,42-3,10)	(3,40-3,55).

Von dieser Phosphorsäure wird selbst aus der längere Zeit gekochten Lösung der Proteïnsubstanzen in Salzsäure nur der kleinere Theil mit Magnesia und Ammoniak gefällt; hiernach scheint die gröfsere Menge derselben mit dem Legumin, resp. Conglutin verbunden zu sein. Kalk, sowie Alkalien sind nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Das *Conglutin*, dem *Gliadin* sehr nahestehend, löst sich in kaltem Wasser in sehr geringer Menge. Die Lösung giebt mit Gerbsäure oder Galläpfeltinctur eine geringe Trübung, mit dem Millon'schen Reagens eine sehr schwache Reaction. Die Löslichkeit scheint beim Kochen nicht gröfser zu sein. Sehr leicht und ohne Zersetzung löst es sich in sehr verdünnten Lösungen von Kali, Natron und Ammoniak; die Lösung ist gelblich gefärbt; Säuren fällen es unverändert. Auch die basischen Alkalisalze der Phosphorsäure sind gute Lösungsmittel, eben so die neutralen kohlens. Alkalien. Verdünnte Essigsäure löst es schon in der Kälte leicht in namhafter und in um so gröfserer Menge, je concentrirter sie ist; beim Kochen werden auch von verdünnter Säure gröfsere Mengen völlig klar zu einer schwach gelben, beim Erkalten klar bleibenden Flüssigkeit gelöst, aus der durch Zusatz von Alkalien bis zur schwach

Legumin.

sauren Reaction die ursprüngliche Substanz wieder gefällt wird. Aehnlich verhält sich die Weinsäure. Schwefelsäure, mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, giebt nach kurzem Kochen eine schwach röthlichblaue klare Lösung; mit concentrirter Salzsäure erhält man beim Erwärmen im Wasserbade bald eine schwach violettbraune klare Flüssigkeit. In frisch gefälltem Zustande oder trocken mit Wasser durchfeuchtet, ist das Conglutin sehr klebrig und giebt bei langsamem Verdunsten eine gelbliche glashelle, der Unterlage anhaftende Masse. Beim Erhitzen schmilzt es sehr bald und zersetzt sich unter starkem Schäumen mit Zurücklassung schwierig verbrennender Kohle. Es scheint mit Essigsäure eine Verbindung einzugehen. Bezüglich der Zersetzung mit Schwefelsäure vgl. S. 820.

Das *Legumin* löst sich in kaltem und warmem Wasser nur in sehr unbedeutender Menge; mit Wasser gekocht, ist es unlöslich in Alkalien und Säuren. Es löst sich leicht in sehr verdünnten alkalischen Flüssigkeiten, in beträchtlicher Menge jedoch trübe, auch in Lösungen die basisch-phosphors. Alkalien enthalten. Die Lösung in alkalischem Wasser ist meist schwach gelb oder, wie bei Wicken und Linsen, röthlich gefärbt. Auch in Essigsäure löst sich Legumin ziemlich leicht, wenn sie in gröfserer Menge und nicht zu verdünnt angewandt wird. Concentrirte oder mit einem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure löst es beim Kochen leicht zu einer klaren dunkelbraunen oder dunkelrothbraunen Flüssigkeit. (Bezüglich der Zersetzung bei längerem Kochen s. S. 820.) Beim Erhitzen schmilzt es erst und bläht sich dann stark auf, wenn die Temperatur ziemlich hoch gesteigert wird. Es ist mit *Glutencaseïn* (1) nicht identisch.

Die Löslichkeit des *Legumins* und *Conglutins* in Wasser steigt und fällt mit dem Gehalt an Kali oder basisch-phosphors. Kali.

(1) Jahresber. f. 1866, 716.

Legumin.

Beim Kochen des *Conglutins* mit Schwefelsäure (auf 1 Th. Substanz 3 Th. Schwefelsäure und 6 Th. Wasser) erhält man, nach H. Ritthausen (1), *Tyrosin*, *Leucin*, *Glutaminsäure* (5 bis 6 pC.), *Leguminsäure* (s. unten) und einen *leucinähnlichen* Körper. — Aus dem *Legumin* erhält man bei derselben Behandlungsweise nach der Ausscheidung von *Tyrosin* und *Leucin* als Rückstand eine schmierige gelbliche Masse, die in Wasser gelöst und mit kohlens. Baryt gesättigt auf Zusatz von Alkohol einen schmierigen seideglänzenden Niederschlag giebt, der wiederholt aufgelöst und gefällt, das Barytsalz einer neuen stickstoffhaltigen Säure, der *Leguminsäure* vorstellt. Durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Entfärben mit Thierkohle erhält man die unkrystallinische Säure in Knollen oder Krusten, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure eine hornähnliche Masse bilden. Sie hat stark sauren Geschmack, zersetzt kohlens. Salze, löst sich sehr leicht in Wasser, aus dem sie sich beim Verdunsten in Knollen abscheidet. Sie besitzt (bei 100° getrocknet) die der Formel $C_8H_{14}N_2O_6 + {}^1/_2 H_2O$ entsprechende Zusammensetzung und ihr *Barytsalz* ist $C_8H_{12}BaN_2O_6$. Sie ist der Succinaminsäure wohl nur isomer. In Weingeist löst sie sich nur schwierig.

Albumin.

W. Knop (2) behandelte Eiweifs mit einer Mischung von Schwefelsäure und Weingeist (oder Holzgeist) in der Wärme und erhielt hierdurch, wie Er sagt, lauter bestimmte Zersetzungsproducte des Eiweifses, welche Er jedoch erst später genauer beschreiben will.

Chondrin.

R. Otto (3) theilt mit, dafs es Ihm so wenig, wie früher anderen Chemikern, gelungen sei, aus *Chondrin*

(1) J. pr. Chem. CIII, 233; Chem. Centr. 1868, 524; Zeitschr. Chem. 1868, 528; Bull. soc. chim. [2] X, 303. — (2) Aus d. Ber. der königl. sächs. Gesellsch. d. Wissenschaft. 1868 in Zeitschr. Chem. 1868, 141; Zeitschr. Chem. 1868, 242; Bull. soc. chim. [2] X, 303. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 629; ausführl. Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 119; Bull. soc. chim. [2] XI, 180.

durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Baryt- hydrat *Glycocoll* zu erhalten. In ersterem Fall bildete sich viel Leucin, in letzterem fehlte auch dieses.

Chondrin.

Thierchemie. Blut.

F. Hoppe-Seyler (1) lieferte weitere Beiträge zur Kenntnifs des Bluts der Wirbelthiere. Die Blutfarbstoff-krystalle des Meerschweinchens und des Eichhorns (nach dem früher (2) beschriebenen Verfahren dargestellt) verloren nach dem Trocknen unter der Luftpumpe beim Erhitzen auf 120° erstere 6 pC., letztere 9,4 pC. Wasser und zeigten hierauf folgende procentische Zusammensetzung :

	C	H	N	O	S	Fe
Oxyhämoglobin von						
Meerschweinchen	54,12	7,36	16,78	20,68	0,58	0,48
Eichhörnchen	54,09	7,39	16,09	21,44	0,40	0,59.

Ein Gehalt an Phosphor liefs sich nicht nachweisen.

Versuche, das *reducirte Hämoglobin* oder den venösen Blutfarbstoff in fester Form darzustellen, gaben kein günstiges Resultat, weil dasselbe viel leichter löslich ist als das Oxyhämoglobin.

Ueber die so leicht freiwillig eintretende Zersetzung des Blutfarbstoffs bemerkt Hoppe, dafs dabei stets Ameisensäure und Buttersäure auftrete, dafs aber der früher (3) als *Methämoglobin* bezeichnete Körper wohl nur ein Gemenge von Hämatin und eiweifsartigen Körpern gewesen sei. — Als beste Darstellungsweise der *Häminkrystalle* empfiehlt Hoppe wesentlich das erste von Teichmann angegebene Verfahren. Die Lösung der durch Kochsalzlösung gefällten Blutkörperchen in Wasser wird mit Aether

(1) Med.-chem. Untersuchungen, drittes Heft, 366. — (2) Jahresber. f. 1867, 799. — (3) Jahresber. f. 1865, 669.

Blut. geschüttelt, die wässerige Lösung filtrirt und bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet, der Rückstand mit Eisessig (auf 100 Grm. Pulver 2 Liter Eisessig) in einem Kolben allmälig erwärmt und einige Stunden bei 100° erhalten. Man filtrirt nun das Gemenge von Häminkrystallen und Eiweifs ab, zertheilt es in Wasser und digerirt es einige Stunden bei 100°, wobei die Eiweifskörper sich lösen. Die durch Stehenlassen niederfallenden Häminkrystalle werden durch wiederholtes Decantiren mit Wasser ausgewaschen, zuletzt nochmals mit starker Essigsäure auf 100° erhitzt, auf dem Filter gesammelt und mit Wasser, Weingeist und Aether ausgewaschen. Durch Umkrystallisiren der Häminkrystalle werden dieselben nicht reiner erhalten, im Gegentheil mengt sich ihnen chlorfreies Hämatin bei. Die Analysen des nur einmal krystallisirten Hämins ergaben namentlich im Gehalt an Chlor keine grofse Uebereinstimmung (er wechselte von 3,47 bis 4,83 pC.), und Hoppe nimmt daher an, dafs die untersuchte Substanz eine Gemenge von (chlorhaltigen) Häminkrystallen und chlorfreiem Hämatin gewesen sei, und dafs im ersteren wahrscheinlich das Verhältnifs von Eisen zu Chlor (in Aequivalenten ausgedrückt) wie 2 : 1 sei und nicht 3 : 1, wie Er früher (1) angab.

A. Bistrow und O. Liebreich (2) haben gefunden, dafs das *Acetylen* sich mit dem Blutfarbstoff in ähnlicher Weise wie das Kohlenoxydgas verbindet und damit die gleiche Färbung erzeugt. Die Verbindung des Acetylens ist jedoch leichter zersetzbar, als die Kohlenoxydverbindung.

G. Jüdell (3) bestimmt den Gehalt an Hämoglobin in den Blutkörperchen durch Farbenvergleichung mit einer Lösung von krystallisirtem Hämoglobin von bekanntem

(1) Jahresber. f. 1864, 656. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 220. — (3) Med.-chem. Untersuchungen, drittes Heft, 386.

Gehalt. Aehnliche Bestimmungen hat Hoppe-Seyler (1) ausgeführt. Es enthalten hiernach 100 Th. trockene Blutkügelchen (nach Abzug von Asche) vom :

Blut.

	Mensch		Hund	Igel	Gans	Coluber natrix
Hämoglobin	94,30	86,79	86,50	92,25	62,65	46,70
Eiweifsstoffe	5,10	12,24	12,55	7,01	36,41	52,45
Lecithin	0,35		0,59	0,46	0,74	0,85
Cholesterin	0,25		0,36	0,48		
	100,00		100,00	100,00	100,00	100,00.

Nach einer bis jetzt nur im Auszug mitgetheilten Untersuchung von A. Gamgee (2) wird arterielles Blut auf Zusatz salpetrigs. Salze chocoladebraun gefärbt, wobei die zwei Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins sehr schwach werden, dagegen ein neuer Absorptionsstreifen erscheint, an derselben Stelle, wie der saurer Hämatinlösungen. Durch Ammoniak wird die rothe Farbe wieder hergestellt, doch zeigt das Spectrum jetzt einen schwachen Streifen in Orange. Durch Reductionsmittel, wie Schwefelammonium oder Eisenoxydullösung, wird das ursprüngliche Spectrum des arteriellen Bluts wieder erhalten.

Diese optischen Veränderungen des Bluts rühren her von der Bildung von Verbindungen des Oxyhämoglobins mit Nitriten; alle diese Verbindungen, ausgenommen die mit salpetrigs. Silber, haben die gleiche Krystallform, dieselbe Farbe und das nämliche Spectrum.

Galle.

R. Otto (3) hat die *Gänsegalle* einer erneuten Untersuchung unterworfen. Sie enthält in 100 Th. 77,6 Wasser, 19,0 gallens. Salze, 3,1 Schleim und 0,3 Fett, Farbstoff und Cholesterin. Die daraus durch Fällen des weingeistigen Auszugs mit Aether dargestellte „krystallisirte Galle“

(1) Med.-chem. Untersuchungen, drittes Heft, 391. — (2) R. Soc. Proc. XVI, 339; J. pr. Chem. CIV, 287; N. Arch. ph. nat. XXXII, 221; Instit. 1868, 254. — (3) Zeitschr. Chem. 1868, 633; Ann. Chem. Pharm. CXLIX, 185.

Galle. besteht aus einem Gemenge des Kali-, Natron- und Spuren des Ammoniaksalzes der *Chenotaurocholsäure*. Daraus wurde theils durch Behandlung mit Glaubersalz, theils durch Isolirung der Säure und Sättigen mit Soda das reine *Natronsalz* dargestellt. Die Analysen des bei 110⁰ getrockneten Salzes stimmen mit den Analysen von Heintz und Wislicenus (1) überein und führen zu der Formel $C_{29}H_{50}NNaSO_7$. Bei 140⁰ verlor dieses Salz aber noch 1 Mol. Wasser, so dafs das chenotaurochols. Natron im trockenen Zustand die Formel $C_{29}H_{48}NNaSO_6$ besitzt. Es quillt in Wasser erst wie Gummi auf und löst sich dann vollständig. Essigsäure, Oxalsäure, Weinsäure scheiden hieraus keine Chenotaurocholsäure ab, wohl aber geschieht diefs durch stärkere Mineralsäuren. Die Lösung wird ferner gefällt durch basisch-essigs. Bleioxyd (sogleich) und durch neutrales essigs. Bleioxyd nach einiger Zeit, durch Chlorbaryum, Chlorcalcium, schwefels. Magnesia und salpeters. Silber. Die freie Säure ist eine in Wasser und in Weingeist lösliche amorphe Masse. Durch Kochen mit Alkalien spaltet sie sich in die der *Hyocholalsäure* homologe *Chenocholsäure* $C_{27}H_{44}O_4$ und *Taurin*. Erstere stimmte in den Eigenschaften und der Zusammensetzung mit der von Heintz und Wislicenus dargestellten Säure überein. Das *Barytsalz* $(C_{27}H_{43}O_4)_2Ba$ wurde aus der weingeistigen Lösung durch Aether krystallinisch gefällt.

Auch die von Heintz und Wislicenus beobachtete, in Wasser unlösliche, in Weingeist und in Aether lösliche krystallinische Substanz, welche vielleicht der Paraglycocholsäure entspricht, fand Otto in etwas gröfserer Menge, als eine weingeistige Lösung von Chenotaurocholsäure mit Aether und wenig Salzsäure stehen blieb.

Gallenfarbstoffe. R. L. Maly hatte früher (2) angegeben, dafs das *Cholepyrrhin* (Bilirubin) das *Amid* des *Biliverdins* sei, indem

(1) Jahresber. f. 1859, 634. — (2) Jahresber. f. 1864, 663.

Gallenfarbstoffe.

ersteres durch Säuren oder Alkalien, unter Austreten von Ammoniak, in letzteres, das Biliverdin aber durch Erhitzen mit Ammoniak auf 130° in Cholepyrrhin zurückverwandelt werde. In einer neuen Abhandlung (1) nimmt Er diese Angaben zurück und bestätigt durch die Analyse Städeler's (2) Formel des Cholepyrrhins $Є_{16}H_{18}N_2Θ_3$, und findet, dafs der Uebergang desselben unter sehr verschiedenen Bedingungen, nämlich bei Gegenwart von Säuren, Alkalien, Brom oder Jod, stets jedoch unter *Aufnahme von Sauerstoff*, ohne Abscheidung von Ammoniak stattfindet, wie diefs Städeler schon gezeigt hatte. Für das Biliverdin leitet Er aus einer Analyse die damit nicht sehr gut übereinstimmende Formel $Є_{16}H_{18}N_2Θ_4$ ab, wonach das Cholepyrrhin beim Uebergang in Biliverdin blofs 1 At. Sauerstoff aufnehmen würde. Als neue Methode der Darstellung ist die Behandlung der kalischen Lösung des Cholepyrrhins mit Bleihyperoxyd und Fällen durch schwaches Uebersättigen mit Essigsäure zu erwähnen. Die weingeistige Lösung des Niederschlags ist saftgrün, wird aber durch die kleinste Spur einer Säure grasgrün gefärbt. Wird sie mit wenig Ammoniak versetzt, so giebt sie mit Kalk-, Silber- und Bleilösung dunkel- bis braungrüne Niederschläge. In Chloroform ist es nicht löslich, wohl aber in einer Mischung desselben mit Weingeist. Wird einer Lösung von Cholepyrrhin in Chloroform eine verdünnte weingeistige Lösung von Brom zugesetzt, so entsteht zuerst Biliverdin, bei weiterem Zusatz färbt sich die Lösung blau, dann violett, zuletzt roth, wie bei Anwendung von salpetriger Salpetersäure. Man hat es hierbei in der Hand, jede Färbung festzuhalten.

(1) Wien. Acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 95; J. pr. Chem. CIII, 254 und CIV, 28; Chem. Centr. 1868, 487; Zeitschr. Chem. 1869, 364; Bull. soc. chim. [2] X, 496; Instit. 1868, 231. — (2) Jahresber. f. 1864, 657.

Gallenfarbstoffe.

J. L. W. Thudichum (1) hat eine ausführliche Untersuchung des in den Ochsengallensteinen reichlich enthaltenen Farbstoffs, welcher von Städeler als *Bilirubin* bezeichnet wurde, veröffentlicht. Bei der Darstellung desselben wurde wesentlich das Verfahren von Städeler befolgt; der Farbstoff wurde entweder *amorph* als rothes Pulver (wie rothes Quecksilberoxyd), oder in dunkelbraunrothen, stahlblau angelaufenen *Krystallen* erhalten, welche beide in einander sich umwandeln lassen. Er hält daher den früher als *Cholophaïn* bezeichneten Körper für identisch mit Bilirubin und gebraucht vorzugsweise ersteren Namen. Für das bei 100 bis 130° getrocknete Cholophaïn findet Er die Zusammensetzung entsprechend der Formel $C_9H_9NO_2$ und stützt diese durch die Analyse vieler Metallverbindungen. (Es ergaben dieselben jedoch öfters Abweichungen von 1 bis 2 pC., namentlich im Kohlenstoffgehalt von den berechneten Werthen.) Für den aus einer Lösung von überschüssigem Cholophaïn in Ammoniak durch Silberlösung erhaltenen röthlichbraunen Niederschlag berechnet Thudichum nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure die Formel $C_9H_8AgNO_2 + H_2O$. In einer anderen *Silberverbindung*, welche aus der Lösung in Ammoniak durch vorsichtiges Sättigen mit Salpetersäure gefällt wurde, entsprach nach dem Trocknen bei 135° der Silbergehalt annähernd der Formel $C_9H_7Ag_2NO_2$. Für die aus der Lösung in überschüssigem Ammoniak durch Chlorbaryum gefällte dunkelbraune *Barytverbindung* berechnet Thudichum (nach dem Trocknen bei 100°) die Formel $C_{18}H_{20}BaN_2O_6$. Aus der durch Digestion von überschüssigem Cholophaïn mit Ammoniak erhaltenen Lösung wurde durch Chlorbaryum ein braunrother Niederschlag erhal-

(1) Tenth Report of the Medical Officer of the Privy Council 240; J. pr. Chem. CIV, 193; Zeitschr. Chem. 1868, 555; Chem. Centr. 1868, 609; Bull. soc. chim. [2] X, 498.

ten, für den, nach dem Trocknen bei 110°, Er die Formel $Ꞓ_{27}H_{29}BaN_3Θ_8 = Ꞓ_{18}H_{20}BaN_2Θ_6 + Ꞓ_9H_9NΘ_2$ berechnet. Für den durch Chlorcalcium aus der Lösung in überschüssigem Ammoniak gefällten rothen Niederschlag wird nach dem Trocknen bei 100° die Formel $Ꞓ_{18}H_{20}N_2ꞒaΘ_6$ berechnet. Für die aus der Lösung in nicht überschüssigem Ammoniak gefällte Verbindung wird dagegen aus der Analyse die Formel $Ꞓ_{27}H_{29}ꞒaN_3Θ_8$ abgeleitet. Der aus der neutralen Ammoniaklösung durch Zinksulfat gefällte röthlichbraune Niederschlag erhielt (nach dem Trocknen bei 100°) die Formel $Ꞓ_{27}H_{29}ZnN_3Θ_8$. Für die aus der Ammoniaklösung durch Bleizucker gefällte *Bleiverbindung* berechnet Er die Formel $Ꞓ_9H_7PbNΘ_2$ (bei 100° getrocknet).

Gallenfarbstoffe.

Thudichum verwandelte das Cholophaïn in *Biliverdin* durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs in alkalischer Lösung (oder durch weins. Kupferoxydkali, wobei sich Kupferoxydul abscheidet), und beschreibt die Einwirkung von Reductionsmitteln auf Biliverdin, welche es rothbraun färben, ohne es jedoch in Cholophaïn zurück zu verwandeln. Auch einige durch Einwirkung von Silberoxyd daraus entstehende Körper, die jedoch nicht bestimmt characterisirt sind, werden beschrieben. Aus den Analysen des Biliverdins leitet Thudichum die Formel $Ꞓ_8H_9NΘ_2$ ab und erklärt die Bildung desselben durch die Gleichung:

$$Ꞓ_9H_9NΘ_2 + Θ_2 = Ꞓ_8H_9NO_2 + ꞒΘ_2,$$

ohne jedoch das Auftreten von Kohlensäure hierbei zu constatiren. Die durch Fällen der alkoholischen Lösung des Biliverdins mit Kalk- oder Barytwasser entstehenden Niederschläge erhalten nach den Analysen die Formeln $Ꞓ_{72}H_{77}Ꞓa_2N_9Θ_{18}$ (bei 110° getrocknet) und $Ꞓ_{24}H_{27}BaN_3Θ_7$.

Bilirubin.

E. Salkowski (1) erhielt aus dem Inhalt einer Strumacyste in geringer Menge einen Körper, der alle Eigenschaften des *Bilirubins* zeigte.

(1) Med.-chem. Untersuchungen, drittes Heft, 436.

Hämolutein.

G. Piccolo und Ad. Lieben (1) haben bei der Untersuchung des orangefarbigen Farbstoffs im *Corpus luteum* der Kuh die Angaben von Holm (2) bestätigt gefunden. Sie betrachten ihn als einen eigenthümlichen Körper und benennen ihn *Luteohämatoïdin* oder *Hämoluteïn*, während sie Städeler's *Bilirubin* und Virchow's *Hämatoïdin* für identisch halten.

Milch.

A. Commaille (3) fand in gefaulten Molken (nach 1 Jahr) eine kleine Menge von *Kreatinin*, und vermuthet, dafs die Milch *Kreatin* enthalte, welches in Berührung mit faulenden Substanzen sich in Kreatinin verwandelt habe.

Harn.

C. Neubauer (4) bestätigt das von E. Schunk (5) beobachtete Vorkommen geringer Mengen von *oxalurs. Ammoniak* im Menschenharn.

Er beschreibt ferner das von Ihm angewendete Verfahren (6) zur Abscheidung des *Xanthins*, *Kreatinins* und des *Harnstoffs* aus dem Harn, hinsichtlich dessen wir auf die Abhandlung verweisen.

Uromelanin.

J. L. W. Thudichum (7) berichtet in einer ausführlichen Abhandlung über das Uromelanin, einen Harnfarbstoff (Preuss' besondere schwarze Materie.). Er schied es durch Behandlung von Harn mit Schwefelsäure ab als harte brüchige, glänzend schwarze Masse, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol. Es ist sehr leicht löslich in Alkalien und Ammoniak, aus welchen Lösungen es durch Säuren gefällt wird. Aus der Lösung in wenig Ammoniak wird es durch die meisten löslichen Salze der Erden und Metalle gefällt. Salpeters. Silber fällt es erst nach Zusatz von Essigsäure. — Bei der trockenen Destillation giebt es weifse Dämpfe aus, die sich zu einem neu-

(1) Zeitschr. Chem. 1868, 645. — (2) Jahresber. f. 1867, 779. — (3) Compt. rend. LXVII, 958; Zeitschr. Chem. 1869, 93; Bull. soc. chim. [2] XI, 505. — (4) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 225. — (5) Jahresber. f. 1866, 749. — (6) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 233. — (7) J. pr. Chem. CIV, 257.

tralen Oel verdichten, worin salpeters. Quecksilberoxyd einen rothen Niederschlag erzeugt. — In Salpetersäure löst sich das Uromelanin leicht mit dunkelrother Farbe. Wasser fällt aus der Lösung eine orangerothe Masse. Rauchende Schwefelsäure löst das Uromelanin mit purpurrother Farbe; Wasser fällt aus der frisch bereiteten Lösung das Uromelanin wieder aus, nach längerem Stehen nur noch theilweise. — Durch Einwirkung von Chlor erhält man eine braune, in Alkohol lösliche Substanz. — Thudichum giebt dem Uromelanin die Formel $\Theta_{36}H_{43}N_7\Theta_{10}$. Aufserdem stellte Er das neutrale Silbersalz $\Theta_{36}H_{40}N_7\Theta_9Ag$ (= Ur + Ag — $H_3\Theta$), ferner die Salze Ur_2Ag_3, Ur_3Ag_5; Ur_5Ba_2, Ur_2Ba, Ur_4Ba_3; Ur_5Ca_2, Ur_4Ca_3, Ur_2Ca_3; Ur_3Zn, Ur_5Zn_2, Ur_2Zn und Ur_3Pb_2 dar. Dem gechlorten Uromelanin giebt Er die Formel $\Theta_{36}H_{38}Cl_5N_7\Theta_{10}$. — Bezüglich des Näheren, besonders bezüglich der Angaben über Ursprung, physiologische und pathologische Bedeutung des Uromelanins verweisen wir auf die Abhandlung.

Uromelanin.

Versetzt man, nach Parisel (1), frischen normalen Harn mit einer sehr kleinen Menge von phenyls. Ammoniak (?), so nimmt derselbe auf Zusatz von Salpetersäure eine schöne blaue Farbe an und zeigt hierauf ganz dieselben chemischen Reactionen, wie der von Parisel im Harn Cholerakranker bemerkte, *Urocyanin* genannte pathologische Farbstoff.

Urocyanin.

C. Dareste (2) theilt Weiteres über die von Ihm schon früher (3) im Eidotter gefundenen *Stärkmehlkörner* mit. Sie zeigen im polarisirten Licht unter dem Mikroscop die Erscheinung, wie sie Biot für das Pflanzenstärkmehl beschrieb. Durch Schwefelsäure oder Kalilauge werden sie zum Aufschwellen gebracht. Sie zeigen nicht immer

Eidotter.

(1) N. Jahrb. Pharm. XXVIII, 29; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 398. — (2) Compt. rend. LXVI, 1125; Zeitschr. Chem. 1868, 569. — (3) Jahresber. f. 1866, 749.

Eidotter. die Gestalt von Körnern, sondern treten öfters auch in Gestalt gekrümmter Blättchen auf. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure gehen sie in *Zucker* über, in so fern ihre Lösung Kupferoxyd in alkalischen Flüssigkeiten reducirt.

Leber. A. Eulenburg (1) bestätigt die Angabe Pavy's (2), dafs die Leber im normalen Zustand keinen Zucker enthalte, und dafs der von Anderen darin gefundene Zucker durch eine erst nach dem Tod eintretende Zersetzung entstehe. Indem Er lebenden Kaninchen Stücke der Leber abrifs und diese rasch mit Weingeist und Glaspulver zerrieb, erhielt Er niemals (nach dem Verdampfen der Weingeistlösung, Aufnahme in Wasser und Ausfällen mit Bleiessig) mit frisch bereiteter Fehling'scher Lösung eine Reaction auf Zucker.

Pankreas. H. Dobell (3) theilt mit, dafs Er den *Pankreassaft* von 40 Tauben stets sauer reagirend fand (unmittelbar nach dem Schlachten), während Collins bald alkalische, bald saure Reaction desselben beobachtete. Wurde das Pankreas mit Schweineschmalz zerrieben und allmälig Wasser zugesetzt, so entstand eine dicke weifse, rahmartige Flüssigkeit, welche durch Muslin geseiht wurde, um sie von den Stücken des Pankreas zu befreien. Sie ging rasch in Fäulnifs über. Durch Schütteln mit Aether erhielt man zwei Schichten, deren *obere* beim Verdunsten Krystalle von Margarin in einer gleichförmig vertheilten körnigen Masse zeigte; sie emulsirte sich mit Wasser wieder zu einer rahmartigen Masse. Die *untere* Schichte enthielt *kein* Glycerin, dagegen gab der in Aether gelöste Theil beim Verseifen mit Bleioxyd eben so viel Glycerin, als das ursprüngliche Fett. Dobell schliefst hieraus, dafs der

(1) J. pr. Chem. CIII, 108. — (2) Jahresber. f. 1860, 584. — (3) R. Soc. Proc. XVI, 209; J. pr. Chem. CIV, 443.

Pankreassaft das Fett nicht in Glycerin und Fettsäuren zerlegt, sondern es nur eigenthümlich emulsionsfähig macht.

Pankreas.

Dobell fand ferner, daſs das Pankreas bei der Behandlung mit Wasser eine saure Lösung giebt, welche beim Verdunsten einen syrupartigen, schwer zu trocknenden Rückstand liefert, welchen Er *Pankreatin* nennt, ohne damit eine eigenthümliche Substanz bezeichnen zu wollen. 1 Th. Pankreatin verwandelt 16 Th. Schweineschmalz mit 100 Th. Wasser in eine rahmartige Emulsion.

Respiration.

J. Reiset (1) hat Seine Versuche (2) über den Respirationsproceſs der Thiere fortgesetzt, wobei Er hauptsächlich den Einfluſs der Nahrung zu ermitteln suchte. Zu den Versuchen verwandte Er Kälber, die theils mit vegetabilischer, theils mit animalischer Nahrung (Milch) versehen wurden. Bei ersterer Fütterung wurde im Mittel 1,315 Liter Sumpfgas in der Stunde ausgeathmet. Die Bildung desselben beruht nach Seinen Versuchen auf unvollständiger Verbrennung der Pflanzennahrung. Bei animaler Nahrung tritt dasselbe nicht auf. Die bei letzterer Fütterung erhaltenen Gase nähern sich in der Zusammensetzung den von den Carnivoren ausgeathmeten. Bei Anwendung von butterfreier geronnener Milch verdoppelt sich die Stickstoffausscheidung beinahe. Bei den hiermit genährten Kälbern finden sich 88 pC. des verbrauchten Sauerstoffs in der ausgeathmeten Kohlensäure wieder, bei den mit gewöhnlicher Milch genährten 81 pC. — Die Respirationsproducte sind also mehr von der Art der Nahrung, als von der Gattung des Thieres abhängig.

Blähungsgase.

J. Reiset (3) untersuchte die im Magen einer an der Blähkrankheit gefallenen Kuh enthaltenen Gase. Dieselben zeigten eine Spannung von 63 MM. Quecksilber (bei 753,6 MM. Bar.). Die Gase bestanden aus 74,33 pC. Kohlen-

(1) Compt. rend. LXVI, 172; Chem. Centr. 1868, 209. — (2) Jahresber. f. 1863, 637. — (3) Compt. rend. LXVI, 176.

säure, 23,46 pC. Sumpfgas und 2,21 pC. Stickstoff. Sauerstoff und Schwefelwasserstoff waren nicht vorhanden. Bei einem Kalbe betrug die Kohlensäure 76 pC.

Seröse Transsudate.

Nach Hilger (1) enthielt ein seröses Transsudat (von *Hydrocephalus chronicus*) in 100 Theilen :

Wasser	98,775
Feste Bestandtheile	1,225
Albumin	0,246
Asche	0,762.

Die Asche enthielt :

Chlornatrium	0,397	Chlorkalium	0,082
Schwefels. Kali	0,032	Phosphors. Natron	0,124
Phosphate des Kalks, Eisens und der Magnesia			0,096.

Die weiteren Bestandtheile der serösen Flüssigkeit waren Fibrin, geringe Mengen von Mucin nebst Harnstoff, Fett, Bernsteinsäure und Cholesterin, aufserdem die stark reducirende Substanz, die von Hoppe schon näher beschrieben wurde (2), und ein dem Leucin ähnlicher Körper, den Scherer bei Untersuchung einer pathologischen Milz schon beobachtet hatte.

Fettbildung.

C. Voit (3) hat die von Ihm schon früher (4) angeregte Frage nach dem Ursprung des Fetts in dem Körper der Pflanzenfresser, nach dem Vorschlag Liebig's, durch Bestimmung des Fettgehalts des Futters einer Milchkuh, des in den Excrementen, sowie in der Milch ausgeschiedenen Fetts, also einerseits der *Fettproduction*, sowie andererseits des in der Nahrung und den Ausscheidungen enthaltenen Stickstoffgehalts zu entscheiden gesucht. Die Kuh nahm in sechs Tagen im Futter 1407 Grm. Stickstoff auf und schied im Harn, Koth und der Milch 1440 Grm. Stickstoff ab. In dem Futter waren 2663 Grm. Fett enthalten, im Koth 1044 Grm., in der Milch 1976 Grm. Fett, im Ganzen

(1) Chem. Centr. 1868, 33. — (2) Arch. f. pathol. Anatomie XIX. — (3) Aus d. Sitzungsber. d. München. Acad. 1867 in Chem. Centr. 1868, 494; N. Rep. Pharm. XVII, 193. — (4) Jahresber. f. 1866, 727.

daher mehr in den Excreten : 357 Grm. Fett. Vergleicht man hiermit das aus dem Stickstoffgehalt des Harns (562,4 Grm.) zu berechnende Quantum des im Körper umgesetzten Eiweifses und zieht für den mit dem Stickstoff ausgetretenen Kohlenstoff (im Harnstoff und der Kohlensäure) die erforderliche Kohlenstoffmenge ab, so reicht der übrigbleibende Kohlenstoff für 2120 Grm. Fett aus. Diese Menge übertrifft bei weitem das wirklich producirte Fett, und es könnte daher der Kohlenstoff der Eiweifskörper noch zur Bildung von Milchzucker beitragen.

Fettbildung.

Voit schliefst hieraus, dafs auch bei den Pflanzenfressern die Kohlenhydrate nicht das Material für die Fettbildung abgeben.

Aehnliche Versuche sind von G. Kühn (1) veröffentlicht worden. Zwei Kühe, welche in den Excreten nahezu eben so viel Stickstoff ausschieden, als sie im Futter erhielten, schieden aus per Tag :

	I.	II.	
Fett in der Milch	0,555	0,584	Pfund
„ in den Excrementen	0,187	0,189	„
Zusammen	0,742	0,773	„
Fett in dem Futter	0,554	0,556	„
Fettproduction	0,188	0,217	„

Der Stickstoffgehalt des Harns I. 0,0525 Pfd. entspricht 0,3281 Pfd. Eiweifs, und der im Harn II. 0,0455 Pfd. entspricht 0,284 Pfd. Eiweifs. Diese Eiweifsmengen enthalten (nach Abrechnung des in dem Harnstoff und dem Glycocoll der Hippursäure enthaltenen Kohlenstoffs) *nicht ganz*, aber annähernd, die für die Fettproduction nöthige Kohlenstoffmenge.

C. Voit (2) hat in neuen Versuchen an einem Hund nachgewiesen, dafs bei geeigneter Fütterung sämmtlicher

Stoffwechsel.

(1) Landwirth. Versuchsstat. X, 418. — (2) Zeitschr. f. Biologie IV, 297.

Stickstoff der Nahrung wieder in dem Harn und Koth ausgeschieden wird.

Leichenbefund.

L. A. Buchner (1) fand in der Leiche einer an Vergiftung durch arsenige Säure gestorbenen Person acht Wochen nach der Beerdigung *Schwefelarsen* als zartes gelbes Pulver, namentlich in dem schleimigen Mageninhalt.

L. A. Buchner (2) beschreibt das Verhalten des Bluts in der Leiche einer durch Blausäure oder Cyankalium vergifteten Person, sowie das Verfahren der Nachweisung der Blausäure darin.

(1) N. Rep. Pharm. XVII, 386; J. pr. Chem. CIV, 366; N. Jahrb. Pharm. XXX, 288. — (2) N. Rep. Pharm. XVII, 534; J. pr. Chem. CIV, 338; N. Jahrb. Pharm. XXX, 193; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 108.

Analytische Chemie.

Allgemeines.

Bunsen (1) hat Tabellen zur Benutzung beim *Auswaschen der Niederschläge* berechnet, in welchen sowohl der Grad der Reinheit der ausgewaschenen Substanz ($^1/_{100,000}$, $^1/_{50,000}$, $^1/_{20,000}$, $^1/_{10,000}$ Verunreinigung), als auch die für ein bestimmtes Volumen Waschwasser nöthige Anzahl von Aufgüssen angegeben sind. Da sich die Menge des Waschwassers nach dem Verhältniſs des Volumens der Flüssigkeit zu dem des darin befindlichen Niederschlags richtet, so ist auch noch die dieses Verhältniſs ausdrückende Zahl, welche durch Abschätzen zu ermitteln ist, angegeben, und zu jeder derselben die für sie nothwendige Anzahl von Aufgüssen und das Gesammtvolum des Waschwassers notirt.

Die Schnelligkeit des Filtrirens hängt unter übrigens gleichen Umständen von der Differenz ab, welche zwischen den Drucken an der unteren und oberen Fläche der filtrirenden Flüssigkeiten herrscht. Besteht das Filter aus einer sehr festen Substanz, deren Poren durch Druck und andere Einflüsse nicht verändert werden, so ist das Volumen der in der Zeiteinheit durchfiltrirten Flüssigkeit jener Druckdifferenz nahezu proportional.

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVIII, 269.

53*

Allgemeines.

Bei Filtrationen, wie sie nach dem bisher üblichen Verfahren bei analytischen Arbeiten vorkommen, pflegt diese Druckdifferenz durchschnittlich nicht mehr als 0,^{m}004 bis 0,^{m}008 Quecksilber zu beantragen. Um diese Druckdifferenz und damit die Schnelligkeit des Filtrirens steigern zu können, ohne ein Zerreifsen der Papierfilter befürchten zu müssen, benutzt man kleine Platintrichter, welche man den Papierfiltern unterlegt. Ein solcher Platintrichter, dessen Herstellung genau beschrieben ist, darf in seiner Spitze keine, Licht durchlassende, Oeffnung zeigen.

Zur Hervorbringung der erhöhten Druckdifferenzen filtrirt man in einen starkwandigen Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Caoutchoucpfropf verschlossen wird. In die eine Durchbohrung wird der Trichter eingesenkt, von der andern geht ein unmittelbar unter dem Pfropfen mündendes, auf beiden Seiten offenes Glasrohr aus, auf welches man zur Herstellung der gewünschten Druckdifferenz den Schlauch einer Wasserluftpumpe steckt.

Bezüglich der genaueren Ausführung der Filtration, sowie der Beschreibung der Luftpumpe und andere Details verweisen wir auf die Abhandlung.

Die nach der beschriebenen Methode ausgeführten Filtrationen zeigen beim Auswaschen eines Niederschlags von Chromoxydhydrat gegenüber der gewöhnlichen Methode eine Zeitersparnifs von 13 : 1 und gegenüber der Decantationsmethode 8 : 1 bei übrigens vollständigerem Auswaschen der Niederschläge und Anwendung von etwa dem fünfzigsten Theil des Waschwassers.

Als ein weiterer Vortheil dieser Methode ist zu berücksichtigen, dafs die Niederschläge unmittelbar nach dem Auswaschen behufs deren Wägung geglüht werden können, ohne dafs ein Spritzen beim Erhitzen derselben zu befürchten wäre.

Zum Zwecke der einfachen Filtrationen kann man sogar die Luftpumpe ganz entbehren. Jeder Apparat, durch welchen sich eine Druckdifferenz von etwa einer Viertel-

Atmosphäre bequem hervorbringen läfst, genügt schon. Allgemeines. Zwei gleich grofse, etwa 2 bis 4 Liter fassende Flaschen, welche dicht über dem Boden mit einem Hahn zur Regulirung des Wasserabflusses versehen sind, und deren eine mit Wasser gefüllt, möglichst hoch, während die andere möglichst tief aufgestellt ist, sind durch ihre am Boden angebrachten Oeffnungen mit einander vermittelst eines Caoutchoucschlauches in Verbindung gesetzt; auf beiden sind Caoutchoucstopfen mit einer Durchbohrung angebracht, welche mit Glasröhren versehen sind. Die in der Höhe angebrachte Flasche wird mit dem zur Aufnahme des Filtrats bestimmten Kolben in Verbindung gesetzt, und es kann alsdann durch Ausfliefsen des Wassers aus der oberen Flasche eine Luftverdünnung im Kolben hervorgebracht werden, welche hinreichend ist eine bedeutende Beschleunigung der Filtration zu bewirken. Ist die oben angebrachte Flasche leer, so wird sie mit der unten angebrachten, inzwischen gefüllten Flasche vertauscht.

Auch durch diesen einfacheren Apparat läfst sich eine grofse Ersparnifs von Zeit bei Filtrationen erzielen, abgesehen von den Vortheilen, welche dadurch entstehen, dafs der filtrirte Niederschlag zur weiteren Verarbeitung oft weit tauglicher ist. Wenn diese Zeitersparnifs übrigens nicht gleich der berechneten ist, so kommt diefs daher, dafs Papierfilter bei der Filtration von Niederschlägen einen Theil ihrer Porosität einbüfsen, so dafs sich die Proportionalität der Zeit und der Druckdifferenz nur auf das Durchlaufen von Wasser oder anderer klarer Flüssigkeiten bezieht.

Aufschliefsung von Mineralien.

Nach F. W. Clarke (1) lassen sich die am schwierigsten zersetzbaren Mineralien, wie Chromeisenstein, Rutil,

(1) Sill. Am. J. [2] XLV, 173; Dingl. pol. J. CXXXIX, 323; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 463; Zeitschr. Chem. 1868, 416; J. pr. Chem. CV, 246.

Aufschliefsung von Mineralien.

Zinnstein und andere, leicht und schnell, bei relativ niederer Temperatur aufschliefsen, durch Schmelzen des fein gepulverten Minerals mit der dreifachen Menge Fluornatrium, welches Gemisch man in einem Platintiegel mit der zwölffachen Menge sauren schwefels. Kali's überdeckt hat. Meist ist die Schmelze in Wasser löslich, wenn nicht, so löst man in Salzsäure oder durch Erhitzen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und nachheriger Behandlung mit Wasser. So hat Clarke neben anderen, Zinnstein, Wolfram, Rutil, Chromeisenstein, Zirkon, Orthit, und Quarzsand aufgeschlossen. Clarke beschreibt die Darstellung von Fluornatrium aus Kryolith, den man statt dieses anwenden kann, wenn die Thonerde bei der nachherigen Analyse nicht hinderlich ist.

Die Aufschliefsung der Mineralien mit Fluorammonium nach Rose läfst sich dadurch erleichtern, dafs man schwefels. Ammoniak hinzusetzt.

Fr. Mohr (1) giebt eine Erklärung für die Erscheinung, dafs bei *Aufschliefsung von Silicaten durch Flufssäure* öfters Reste des Minerals der Zersetzung entgehen. Nach Mohr enthalten alle krystallinischen Silicate die Kieselsäure in einem verdichteten cohärenten Zustande und sind sämmtlich, wie der Bergkrystall, aus einer wässerigen Lösung entstanden und waren alle, aufser in Laven, einer starken Hitze noch nicht ausgesetzt. Diefs erkläre die ungemein schwierige Zersetzbarkeit durch Flufssäure. Während nämlich amorphe Kieselsäure, wie ein Opal, von Flufssäure energisch und mit bedeutender Wärmeentwickelung aufgelöst wird, widersteht der Bergkrystall der Einwirkung derselben ziemlich lange. Nach einer Beobachtung von H. Rose (2) wird nun Bergkrystall durch Erhitzen als ganzer Krystall zwar nicht verändert, dagegen als Pulver zeigt sich eine bedeutende Verminderung des specifischen

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 291. — (2) Jahresber. f. 1859, 148.

Gewichtes. Deville hat sogar durch Schmelzen von nahezu 20 Grm. Bergkrystall vor dem Knallglasgebläse ein Glas erhalten vom spec. Gew. 2,2, das sich nun gepulvert sehr leicht in Fluſssäure löste. Es hat sich hierbei die krystallisirte Kieselsäure (2,6 spec. Gew.) in amorphe Kieselsäure (2,2 spec. Gew.) verwandelt.

Aufschliefsung von Silicaten.

Alle diese Thatsachen zusammengehalten kommt Mohr zu dem Schlusse, daſs es rathsam sei die Silicate, vor ihrer Aufschlieſsung mit Fluſssäure, stark zu glühen. Längeres Glühen ersetzt hierbei die Heftigkeit der Hitze. Er zeigt an Beispielen, daſs eine Reihe von Mineralien durch Glühen ihr spec. Gew. verkleinern, und zwar Epidot um 0,1310, Labrador 0,1639, Adular 0,2100, Lepidolith 0,3080, Hornblende 0,3903, Bergkrystall 0,4510, Augit 0,4612, Axinit 0,4790, Idokras 0,4850, Chrysolith 0,5296, Granat 0,6800, während Opal unverändert bleibt.

Mohr führt zugleich die schon vor 18 Jahren von Rammelsberg (1) gemachte Beobachtung an, daſs Turmalin erst nachdem er stark erhitzt worden, von Fluſssäure vollständig gelöst werde.

Wasseranalyse.

E. Frankland und H. E. Armstrong (2) haben die bisher gebräuchlichen Methoden der Wasseranalyse geprüft und durch eine groſse Reihe von Versuchen nachgewiesen, daſs viele derselben sehr ungenau sind. Sie verwerfen die Methode zur Bestimmung der festen Bestandtheile durch Verdampfen des Wassers mit einem bekannten Gewicht kohlens. Natrons und Erhitzen des Rückstandes auf 120 bis 130° C., weil dabei ein Austreiben des Ammoniaks, welches als Ammoniaksalz im Wasser enthalten ist, sowie auch eine Zersetzung etwa vorhandenen Harnstoffs unter Austritt von kohlens. Ammoniak stattfindet.

(1) Jahresber. f. 1850, 744. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 77; Pharm. J. Trans. [2] IX, 387, 376; Zeitschr. Chem. 1868, 345; J. pr. Chem. CIV, 321.

Wasseranalyse.

Dieser Fehler kann übrigens dadurch verkleinert werden, dafs man das kohlens. Natron ganz wegläfst und den Rückstand nur bei 100° C. trocknet. Allerdings bleibt dann öfters noch etwas Wasser im Rückstand, aber da dieses als mit Bestandtheilen des Rückstandes chemisch verbunden anzusehen ist, so gehört es eigentlich auch zu dem festen Bestandtheile des Wassers. Auch die Bestimmung flüchtiger und organischer Substanz durch mäfsiges Erhitzen des zuerst bei 120 bis 130° C. getrockneten, alsdann mit kohlensäurehaltigem Wasser behandelten und nach dem Eindampfen wieder bei 120 bis 130° C. getrockneten Rückstandes ist ungenau.

Die Mengen der organischen Substanzen aus dem Verbrauch von übermangans. Kali zu deren Oxydation zu bestimmen, ist nach den Verfassern ungenau.

Ebenso verwerfen die Verfasser das von Miller bei der Wasseranalyse angewendete Verfahren von Pugh (1) zur Bestimmung der salpetrigen und Salpetersäure, welches auf der Umwandlung von Zinnchlorür zu Zinnchlorid durch freie Salpetersäure beruht, da sie die Beobachtungen von Chapman und Schenk (2) bestätigen, dafs auch organische Substanzen, wie Zucker und Stärke, eine solche Umwandlung bewirken können. Die Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation des Wassers mit Barythydrat oder kohlens. Natron, Ansäuern des Destillats mit titrirter Säure oder Anwendung der Hadow'schen Modification des Nefsler'schen Verfahrens, ist deshalb nicht anwendbar, weil stickstoffhaltige organische Substanzen zur Entwicklung von Ammoniak Veranlassung geben. Chapman (3) hat deshalb die directe Anwendung des Nefsler'schen Reagens vorgeschlagen. Aber dabei ist oft die gelbe Farbe mancher Trinkwasser hinderlich, eben so wie

(1) Jahresber. f. 1859, 672. — (2) Jahresber. f. 1867, 840. — (3) Jahresber. f. 1867, 841.

Wasseranalyse.

der Gehalt an kohlens. Kalk (1), welcher eine störende Trübung erzeugt. Die Verfasser (2) beseitigen diesen Uebelstand übrigens durch Zusatz von Chlorcalcium und kohlens. Natron, wodurch nach einiger Zeit eine vollständige Klärung der Flüssigkeit erreicht wird.

Eine Vergleichung der von den Verfassern vorgeschlagenen Methode der Bestimmung organischer Substanzen im Wasser mit der von Wanklyn, Chapman und Smith (3) gegebenen führte zu dem Resultat, daſs letztere meist unrichtige Resultate liefert, indem bei der letztern bald zu hohe, bald zu niedere Zahlen gefunden werden. Wanklyn und Chapman (4) haben übrigens auf diese Kritik ihres Verfahrens geantwortet.

Die Methode, welche Frankland und Armstrong für die Wasseranalyse anwenden, zerfällt in vier Operationen. 1) Bestimmung der sämmtlichen festen Bestandtheile. 2) Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs in den organischen Theilen der festen Bestandtheile. 3) Bestimmung des Stickstoffs der salpetrigs. und salpeters. Salze. 4) Bestimmung von Ammoniak.

1) Zur Bestimmung der sämmtlichen festen Bestandtheile wird ein halber Liter Wasser so rasch wie möglich in einer gewogenen Platinschale im Dampf oder Wasserbade verdunstet und der Rückstand nach dem Trocknen bei 100° C. gewogen.

2) Um den organischen Kohlenstoff und Stickstoff zu bestimmen ist es nöthig, aus dem Wasser sämmtliche freie und gebundene Kohlensäure zu entfernen. Frankland und Armstrong erreichten dieſs durch Zusatz von Borsäure, haben dieselbe jedoch wieder verlassen und benutzen nun schweflige Säure, mit welcher das Wasser eingedampft

(1) Bolley, Jahresber. f. 1867, 842. — (2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 479. — (3) Jahresber. f. 1867, 827. — (4) Chem. News XVIII, 165; Chem. Soc. J. [2] VI, 152.

Wasser-analyse.

wird. Sie erreichen hierdurch den doppelten Zweck, sowohl die gebundene Kohlensäure auszutreiben, als auch die vorhandene salpetrige und Salpetersäure zu reduciren und damit zu entfernen, eine Bedingung für die Genauigkeit der Stickstoffbestimmung. Zwei Liter Wasser werden mit 60 CC. frisch bereiteter gesättigter Lösung von schwefliger Säure versetzt. Die Hälfte dieser Flüssigkeit wird darauf 2 bis 3 Minuten lang gekocht, und wenn sie nicht grofse Mengen von kohlens. Salzen enthält, während des Siedens mit 2 Grm. schwefligs. Natron versetzt, um die bei dem nachherigen Abdampfen sich bildende Schwefelsäure zu binden. Um sicher zu sein, dafs aller Stickstoff der salpeters. Salze entweiche, ist es auch gut einige Tropfen einer Eisenchlorür- oder Eisenchloridlösung hinzuzusetzen. Das zum Sieden erhitzte Wasser wird hierauf in einer halbkugeligen Glasschale von ungefähr 100 CC. Inhalt auf dem Wasserbad verdampft. Die Schale mufs dabei immer mit gespanntem Papier überdeckt und die Luft frei von Ammoniak sein. Nach dem Verdunsten wird die Glasschale auf Glanzpapier gesetzt und der trockene Rückstand mit Hülfe eines Achat- oder Glaspistills mit chroms. Bleioxyd gemischt. Dieses Gemisch bringt man vollständig in das Ende einer 16 Zoll langen Glasröhre, welche an diesem Ende zugeschmolzen ist. Der übrige Theil der Röhre wird mit Kupferoxyd und metallischem Kupfer beschickt. Nachdem nun durch eine Sprengel'sche Luftpumpe, während der vordere Theil der Röhre erhitzt wurde, die Röhre luftleer gemacht worden, beginnt man die Verbrennung, und fängt die sich entwickelnden Gase über Quecksilber auf. Mit Hülfe eines Verfahrens, welches Frankland in einer besonderen Abhandlung (1) beschreibt, wird das Gasgemisch, welches aus Kohlensäure, Stickstoff und Stickstoffoxyd besteht, analysirt.

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 109.

Wasseranalyse.

Der so gefundene Stickstoff kann in dem Wasser in organischer Verbindung und als Ammoniak vorhanden sein. Letzterer mufs von der Gesammtmenge abgezogen werden. Verfasser haben durch specielle Versuche gefunden, dafs bei einiger Uebung der Fehler nicht gröfser als 0,00032 Grm. Kohlenstoff und 0,00045 Grm. Stickstoff bei einem Liter Wasser ist. Das hier verwendete Kupferoxyd mufs aus Blattkupfer durch Erhitzen in einem Luftstrom dargestellt sein.

3) Die Bestimmung des in Form von salpetrigs. und salpeters. Salzen vorhandenen Stickstoffs kann durch eine Modification des von Walter Crum (1) vor zwanzig Jahren vorgeschlagenen Verfahrens mit grofser Genauigkeit ausgeführt werden. Der trockene Rückstand von dem halben Liter Wasser, der zur Bestimmung 1) gedient hat (2), wird mit einer kleinen Menge von destillirtem Wasser behandelt, darauf ein sehr geringer Ueberschufs von schwefels. Silberoxyd zugesetzt, um die für die Bestimmung schädlichen Chloride in schwefels. Salze zu verwandeln und das Filtrat in einem kleinen Becherglase auf 2 bis 3 CC. verdunstet. Diese Flüssigkeit wird alsdann in eine Glasröhre gebracht, die mit einem Trichter und einem an der verengten Stelle angebrachten Hahn versehen und vorher in der Quecksilberwanne mit Quecksilber gefüllt ist. Das Becherglas wird mit Wasser und concentrirter Schwefelsäure ausgewaschen. Beim Einfüllen der Flüssigkeit in die Röhre mufs der Eintritt von Luft vermieden werden. Die Röhre wird alsdann tüchtig umgeschüttelt, indem man die untere Oeffnung mit dem Daumen schliefst. Nach einiger Zeit dringt Quecksilber zwischen der Röhre

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 957. — (2) Wenn das Wasser salpetrigs. Salze enthält, so mufs man für diese Bestimmung 1/2 Liter Wasser nehmen, und die salpetrige Säure zuerst durch übermangans. Kali in Salpetersäure verwandeln.

Wasser-analyse.

und dem Finger in feinem Strahle aus. In 3 bis 5 Minuten ist die Reaction beendet. Man führt das nun gebildete Stickstoffoxyd in eine graduirte Röhre über.

4) Die Bestimmung des Ammoniaks (1) gelingt leicht mit Hülfe der oben angegebenen Abänderung der Hadow-Nefsler'schen Methode.

Zum Schlusse ihrer Abhandlung bringen die Verfasser noch Betrachtungen über die Bedeutung genauer Wasseranalysen, namentlich genauer Stickstoffbestimmungen, sowie über die Herkunft der Stickstoffverbindungen im Flufs-, Brunnen- und Seewasser. Zugleich theilen Sie die Methode der Berechnung und des Ausdrucks für die Stickstoffmenge mit; bezüglich dieser Einzelnheiten sei auf die Abhandlung selbst verwiesen. Die Mittheilung einer Reihe von Analysen von verschiedenen Wassern ist ebenfalls dort zu finden.

Soll die Analyse eines Mineralwassers in *einer* Portion geschehen, so verfährt man nach A. Commaille (2) folgendermafsen. Das Wasser wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit salzs. Wasser aufgenommen, nachdem man ihn etwas erhitzt hat. Die Kieselsäure bleibt dann zurück. Die Lösung wird nach dem Filtriren mit reinem gefälltem kohlens. Baryt versetzt und schwach erwärmt. Der Niederschlag enthält alsdann die Schwefelsäure und Phosphorsäure, Eisenoxyd und Thonerde des Wassers und aufserdem überschüssigen kohlens. Baryt, die Lösung den Kalk, die Magnesia, das Kali und Natron als Chloride.

1) Den Rückstand löst man in erwärmter verdünnter Salzsäure. Es bleibt schwefels. Baryt zurück. Die Phosphorsäure wird aus der Lösung nach Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure durch Magnesia u. s. w. gefällt bei Gegenwart von Weinsäure. Im Filtrat vom Phosphorsäureniederschlag zerstört man nach dem Abdampfen die

(1) Chem. News XVII, 247. — (2) J. Pharm. VII, 321.

Weinsäure durch Glühen und bestimmt darin Eisenoxyd und Thonerde nach den gewöhnlichen Methoden.

2) Aus der Lösung fällt man mit oxals. Ammoniak den Kalk, mit Baryt die Magnesia und bestimmt dann die Alkalien auf die gewöhnliche Weise. Bezüglich der Fällung der Magnesia durch Baryt bemerkt Commaille, dafs dieselbe vollständig sei, sobald man den Zutritt der Luft verhindere, weil dann die Bildung von kohlens. Baryt vermieden werde.

Th. P. Blunt (1) weist *Salpetersäure im Trinkwasser* auf folgende Weise nach. Einige CC. Wasser werden mit einhalbprocentigem Natriumamalgam zusammengebracht. Es entwickelt sich kein Wasserstoff und alle Salpetersäure wird zu Ammoniak reducirt, wenn man etwa 12 Stunden stehen läfst. Nachdem von dem rückständigen Natriumamalgam abgegossen ist, giebt die Flüssigkeit mit dem Nefsler'schen Reagens eine deutliche Färbung. Bei einer Verdünnung von 1 auf 1000 einer Lösung von salpeters. Kali erhielt Blunt sehr deutliche Reactionen.

Enthält das Wasser schon an und für sich Ammoniak, so mufs selbstverständlich dasselbe durch Eindampfen des Wassers mit Kali entfernt werden.

Marx (2) schlägt vor, die *Salpetersäure im Brunnenwasser* mit Indigolösung in folgender Weise zu titriren. Man versetzt in einem ungefähr $^1/_4$ Liter fassenden Kochkolben 50 CC. des Wassers mit 100 CC. concentrirter reiner Schwefelsäure. Die Flüssigkeit hat dann die Temperatur 120° C. Man giebt alsdann aus einer Bürette eine titrirte Indigolösung hinzu, bis eine deutlich grüne Färbung eingetreten ist. Die Verdünnung der Indigolösung ist ungefähr so, dafs 4 CC. derselben 1 Mgrm. Salpetersäure entsprechen. Marx hat auf diese Weise das Wasser von

(1) Chem. News XVIII, 179; Zeitschr. Chem. 1868, 734. — (2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 412.

Wasser-analyse.

14 Brunnen Stuttgarts untersucht und darin von 0,000 Grm. bis 0,410 Grm. Salpetersäure im Liter gefunden.

Gräger (1) macht einige practische Vorschläge für die Bestimmung der *Alkalien in Brunnen- resp. Trinkwassern*. Durch kohlens. Silberoxyd werden die Chlormetalle im Wasser in Carbonate verwandelt. Die alkalischen Erden werden dadurch gefällt und bleiben mit dem entstandenen Chlorsilber auf dem Filter. Die Lösung der kohlens. Alkalien wird zur vollständigen Abscheidung der Magnesia gekocht und mit Salzsäure angesäuert, um das Kali mit Platinchlorid fällen zu können.

Enthält ein Wasser Schwefelsäure, so wird es, zur Abscheidung derselben, zunächst mit Chlorbaryum versetzt. Sind übrigens die Alkalien an Salpetersäure gebunden, wie diefs in den Brunnenwassern gröfserer Städte häufig der Fall ist, so kann man dieselben nicht in der angegebenen Weise bestimmen.

Anstatt die vorhandenen Sulfate durch Chlorbaryum in Chlorür umzuwandeln und diese durch kohlens. Silberoxyd in kohlens. Alkalien überzuführen, kann man diese Umwandlung auch durch kohlens. Baryt bewirken, mit welchem man das Wasser erhitzt. Gräger hat bei dieser Gelegenheit die Erfahrung gemacht, dafs die Ueberführung der Sulfate in Carbonate sehr bald und vollständig gelingt bei den Erden (Kalk und Magnesia), dafs dagegen schwefels. Alkalien nur unvollständig zersetzt werden. Da im Wasser alle Sulfate in Carbonate verwandelt werden, hält Gräger die Annahme für berechtigt, dafs Schwefelsäure im Wasser an Kalk gebunden sei.

Chevalet (2) bestimmt denGesammtbetrag von *kohlens. Salzen in Wassern*, indem Er 200 CC. derselben nach der Filtration mit ungefähr 0,5 Grm. Salmiak destillirt, die zu-

(1) N. Jahrb. Pharm. XXX, 9. — (2) Bull. soc. chim. [2] X, 90; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 91.

Wasser-analyse.

erst übergehenden 100 CC. in 10 CC. sehr verdünnter Schwefelsäure auffängt, und im Destillat, nach Entfernung der Kohlensäure, die noch nicht durch Ammoniak gebundene Schwefelsäure acidimetrisch bestimmt.

Eine von A. Barthélemy (1) angegebene Methode der *Bestimmung von Bicarbonaten*, namentlich in natürlichen Wassern, gründet sich auf deren Verhalten zu einer Lösung von salpeters. Quecksilberoxydul, welche mit ihnen einen im Ueberschufs des Fällungsmittels löslichen gelblichen Niederschlag giebt. Auch zur quantitativen Bestimmung hat Barthélemy diese Eigenschaft benutzt. Von einer bestimmt verdünnten Quecksilberoxydullösung wird so lange zur Probeflüssigkeit zugesetzt, bis der erst entstandene Niederschlag wieder vollständig gelöst ist. Die Anwesenheit von Chlormetallen kann störend wirken, wenn davon eine gröfsere Menge vorhanden ist.

Bezüglich der Details der Ausführung solcher Bestimmungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Ch. Lory (2) vermeidet die Nachtheile von Barthélemy's Verfahren, indem Er phosphors. Kupferoxyd in einem geringen Ueberschufs von Salzsäure gelöst verwendet, mit welchem Reagens in den Lösungen von Bicarbonaten Niederschläge, die im Ueberschufs des Fällungsmittels löslich sind, entstehen. Lory verfährt dann genau wie Barthélemy. Er bereitet sich das Reagens durch Fällen von Kupferchlorid mit phosphors. Natron und Auflösen des ausgewaschenen Niederschlags in möglichst wenig Salzsäure. Diese Kupferlösung wird derart verdünnt, dafs 4,4 CC. derselben 0,22 Grm. gebundener Kohlensäure in einem Liter Wasser entsprechen. Er erreicht diese Concentration, indem Er 0,265 Grm. kohlens. Natron in Wasser löst, die

(1) Ann. chim. phys. [4] XIII, 80; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 91; J. Pharm. VII, 334; Bull. soc. chim. [2] IX, 371. — (2) Compt. rend. LXVII, 237; Dingl. pol. J. CXC, 230; Chem. News XVIII, 169; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 94; Zeitschr. Chem. 1868, 664.

Wasseranalyse.

Lösung mit Kohlensäure sättigt, auf 1000 CC. verdünnt. 100 CC. sollen dann 4,4 CC. der Kupferlösung verbrauchen. Bei der Prüfung eines Wassers hat man dann nur die für 100 CC. verbrachte Anzahl CC. der Kupferlösung mit 5 zu multipliciren, um direct die Anzahl Centigramme gebundener Kohlensäure im Liter zu erhalten. Die Anwesenheit freier Kohlensäure ist ohne Einflufs.

Schacht (1) hat berichtet über *Untersuchungen verschiedener Trinkwasser* auf ihren Gehalt an organischen Substanzen. Er arbeitete nach den Methoden von Kubel (2), F. Schulze und Goppelsröder (3).

Analyse der Basalte.

Mohr (4) bestimmt den *Gehalt der Basalte an Magneteisen* aus der Menge des vorhandenen Eisenoxyds, welche entweder durch Zersetzung desselben in einem verschlossenen Gefäfse mit Jodkalium und Salzsäure und Bestimmung des freien Jods mit zehntelunterschwefligs. Natron, oder durch Zersetzung mit Zinnchlorür und Rückmessung des nicht verbrauchten Zinnchlorürs mit Jodlösung ermittelt wird. Bezüglich der Betrachtungen Mohr's über die Bedeutung des Magneteisens für den Basalt, verweisen wir auf den geologischen Theil dieses Jahresberichtes.

Bodenanalyse.

P. Latschinoff (5) hat *Untersuchungen über Bodenanalyse* angestellt. Er fällt aus dem salzs. Auszug des Bodens Thonerde und Eisenoxyd mit der Phosphorsäure, durch Ammoniak, verdünnt in einer Literflasche bis auf 1 Liter und läfst absitzen. Die ganze Masse wird alsdann gewogen, filtrirt und der Niederschlag ebenfalls gewogen. Im Filtrat werden Alkalien und alkalische Erden bestimmt.

Bessere Resultate erhält man noch, wenn man die Chloride in Nitrate verwandelt. Dieselben werden nach

(1) Arch. Pharm. CXXXV, 10. — (2) Jahresber. f. 1867, 880. — (3) Basler Naturf. Gesellsch. 1867, 46. — (4) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 450. — (5) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 211; Zeitschr. Chem. 1869, 60.

der Methode von Deville und Weeren (1) durch Erhitzen zerstört. Der Rückstand wird mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt ist, behandelt, alsdann mit salpeters. und ätzendem Ammoniak erwärmt. Es bleibt Eisenoxyd und Thonerde mit Phosphorsäure zurück. Man filtrirt und wäscht mit Wasser aus, welches etwas salpeters. Ammoniak enthält. In dem Rückstand bestimmt man die Phosphorsäure nach dem Schmelzen mit kohlens. Natron, Ausziehen der Schmelze mit Wasser und Fällen der Phosphorsäure in diesem Auszug mit molybdäns. Ammoniak auf die gewöhnliche Weise. Uebrigens ist es nöthig, den zuletzt erhaltenen Magnesiaphosphorsäureniederschlag nochmals mit kohlens. Natron zu schmelzen und in dem wässerigen Auszug dieser Schmelze die Phosphorsäure nochmals mit Magnesia zu fällen.

Bodenanalyse.

Nach J. König (2) setzt man zu der von den unlöslichen Stoffen abfiltrirten salzs. Lösung der *Pflanzenaschen* eine bestimmte Menge Eisenchlorid, von bekanntem und zur vollständigen Bindung der Phosphorsäure hinreichendem Eisengehalte und fällt alsdann, nach der von Reichardt (3) angegebenen Methode, phosphors. Eisenoxyd. Der Niederschlag wird nach dem Filtriren und Auswaschen in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung in zwei Theile getheilt, in einem die Phosphorsäure mit Molybdänsäure gefällt und im andern das Eisen titrirt. So findet man gleichzeitig den Eisengehalt der Asche.

Pflanzenaschen.

W. Valentin (4) giebt in einer ausführlichen Beschreibung ein Verfahren an, um *Schwefel im Leuchtgas* zu bestimmen. Dasselbe beruht darauf, dafs beim Durchleiten eines Gemenges von Leuchtgas mit Luft oder Sauerstoff durch eine glühende Porcellanröhre, in welcher sich Platin-

Schwefel.

(1) Jahresber. f. 1855, 782. — (2) Landw. Versuchsstation X, 401. — (3) Jahresber. f. 1866, 804. — (4) Chem. News XVII, 89; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 371.

Schwefel. schwarz befindet, der Schwefel vollständig in schweflige und Schwefelsäure verwandelt wird. Im Absorptionsapparate werden die Dämpfe dieser beiden Säuren aufgefangen und alsdann nach geschehener vollständiger Oxydation der schwefligen Säure als schwefels. Baryt gefällt und gewogen.

So findet Valentin in je 1 Cub. Meter verschiedener Leuchtgassorten Londons 0,3 bis 0,8 Grm. Schwefel (1).

Gleichzeitig hat Valentin eine Vergleichung Seiner Methode mit der von Letheby (2) vorgenommen und gefunden, dafs mit Hülfe letzterer stets bedeutend weniger Schwefel erhalten wird.

Herm. Wählert (3) hat einen Apparat zur gleichzeitigen *Bestimmung der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs* im Leuchtgase beschrieben, bei dessen Anwendung sich rasch sichere Resultate erhalten lassen. Das Princip ist folgendes. Zwei annähernd gleich grofse Gefäfse werden mit Leuchtgas gefüllt, das erste mit Kohlensäure- und Schwefelwasserstoff - haltigem Gase, und das zweite mit solchem Gase, welchem durch Braunstein der Schwefelwasserstoff entzogen worden war. Läfst man alsdann in beiden Gefäfsen durch Kali die Kohlensäure und im ersten noch den Schwefelwasserstoff absorbiren, so erfährt man aus der Volumverminderung im ersten Gefäfs die Gesammtmenge der beiden Gase, aus dem zweiten Gefäfse die Menge der Kohlensäure. Aus diesen Daten läfst sich das gesuchte Resultat berechnen. Die genauere Einrichtung des Apparates ist in der Abhandlung nachzusehen.

Schweflige Säure. E. Reichardt (4) schlägt die Anwendung des Aluminiums statt des Zinks bei der Nachweisung von schwef-

(1) Die Angaben Valentin's sind ausgedrückt in engl. Cub. Fufs und in Grains : 1 Grm. = 15,438 troy Grains, 1 Cub. Fufs = 0,02831 Cub. Met. ; Chem. News XVII, 297. — (2) Jahresber. f. 1863, 778. — (3) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 58. — (4) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 193.

liger oder unterschwefliger Säure nach der Methode von Reynolds (1) vor.

Schwefel im Eisen.

F. Muck (2) verfährt zur *Bestimmung von Schwefel, Phosphor und Kupfer in Eisenerzen* folgendermafsen. 5 bis 10 Grm. des fein gepulverten Eisensteins werden mit *höchstens* dem gleichen Gewicht Salpeter und eben so viel kohlens. Natron in einem Platintiegel geschmolzen. Die Schmelze wird mit Wasser ausgelaugt, was bei Einhalten der genannten Mengenverhältnisse leicht geht, und in derselben mit Chlorbaryum die Schwefelsäure bestimmt, nachdem die Kieselsäure abgeschieden.

In dem Rückstand fällt man nach Auflösung in Salzsäure und Reduction mit schwefliger Säure das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, löst wieder auf, fällt nochmals mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat von diesen Niederschlägen vermengt man mit dem chlorbaryumhaltigen der Schwefelsäurebestimmung und bestimmt darin die Phosphorsäure, indem man die Flüssigkeit mit essigs. Natron zum Sieden erhitzt, und durch Eintröpfeln von Chlorwasser das Eisenoxydul theilweise in Oxyd überführt. Den Niederschlag behandelt man zur Bestimmung der Phosphorsäure in bekannter Weise.

W. F. Gintl (3) löst zum Behufe der *Schwefelbestimmung im Roheisen* dasselbe in fein gepulverter Form in Eisenchlorid auf. Es bleibt sämmtlicher Schwefel neben Phosphor, Silicium und Graphit zurück. Dieser Rückstand wird mit Salpeter und Aetzkali geschmolzen und in der Schmelze die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. Die Resultate sind befriedigend und weichen kaum von denjenigen ab, die nach der von G. Lip-

(1) Jahresber. f. 1863, 670. — (2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 417. — (3) Wien. Acad. Ber. LVIII, 2. Abth., 329; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 427; Dingl. pol. J. CXC, 113; Zeitschr. Chem. 1868, 731; J. pr. Chem. CV, 114.

pert (1) empfohlenen und von Fresenius als zuverlässig bezeichneten Methode erhalten werden.

Kohlenstoff im Eisen.

Nach Boussingault (2) mischt mangepulvertes Roheisen behufs der *Bestimmung seines Kohlenstoffgehaltes* mit dem 15 fachen Gewichte feuchten Quecksilberchlorids und reibt die Masse eine halbe Stunde in einem Achatmörser. Der Brei wird mit Wasser verdünnt und in einem Becherglase eine Stunde lang bei 80 bis 100° C. digerirt, dann bringt man das Ganze auf ein Filter und wäscht es mit heifsem Wasser aus. Das nun entstandene, im Luftbade vollständig ausgetrocknete Quecksilberchlorür wird in ein Platinschiffchen gebracht und dieses in ein Glasrohr eingeschoben, durch welches man einen Strom von trockenem Wasserstoffgas leitet. In diesem Gasstrome erhitzt man nun das Schiffchen nach und nach zum Rothglühen; das entstandene Quecksilberchlorür verflüchtigt sich, ohne eine Zersetzung zu erleiden, wenigstens reducirt sich nur eine sehr geringe Quecksilbermenge. Das Wasserstoffgas wird, ehe es in die Röhre eintritt, durch eine Schicht von Platinschwamm hindurchgeleitet, wodurch ihm alles etwa vorhandene Arsen und sämmtlicher Sauerstoff entzogen wird. Mit der fortschreitenden Verflüchtigung des Quecksilberchlorürs tritt der Kohlenstoff immer deutlicher hervor. Man läfst das Schiffchen im Wasserstoffstrome erkalten und wägt. Die Kohle wird nach dem Wiegen verbrannt, wobei sie eine Asche zurückläfst. Bevor man diesen Rückstand wägt, erhitzt man ihn in einem Wasserstoffstrom zum Rothglühen. Dieser Rückstand enthält Kieselsäure. Diese Kieselsäure rührt vom Siliciumeisen her, sofern dieselbe aus Kohle zurückgeblieben, welche von Stahl oder

(1) Zeitschr. analyt. Chem. II, 48. — (2) Compt. rend. LXVI, 873; Chem. News XVII, 267; Zeitschr. Chem. 1868, 535; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 120.

Kohlenstoff im Eisen.

Stabeisen stammt. Uebrigens entspricht sie nicht dem ganzen Siliciumgehalt.

Nach Damour gelingt die Auflösung des Eisens ohne vorherige Zerkleinerung. Man hängt das Stahlstück an einer Platinspirale in eine verdünnte Lösung von Quecksilberchlorid. An einem warmen Orte löste sich in zwei Tagen sämmtliches Eisen auf. Gleichzeitig theilt Boussingault die Analyse eines chromhaltigen Roheisens aus Südamerika mit, welches in einem Holzkohlenofen aus oxydulischen Erzen erblasen war. Es enthielt 92,5 pC. Eisen und 1,95 pC. Chrom.

Um Graphit und Silicium neben Mangan im Eisen und Stahl zu bestimmen, löst man nach Eggertz (1) in Schwefelsäure (4 CC. concentrirte Schwefelsäure mit 20 CC. Wasser verdünnt) und filtrirt auf einem gewogenen trockenen Filter. Der bei der Lösung zurückgebliebene Graphit wird mit der Kieselsäure gewogen. Durch Glühen wird der erstere verbrannt und verflüchtigt und die Kieselsäure bleibt rein zurück.

Silicium im Eisen.

Um die bei der Bestimmung des *Siliciums im Eisen und Stahl* unterlaufende Unsicherheit, welche veranlaſst ist durch den Gehalt fast jeder Eisen- und Stahlsorte an Schlacke, zu beseitigen, hat Eggertz (2) folgendes Verfahren der Analyse eingeschlagen, welches sich auf die Eigenschaft des Eisens gründet, durch mit Wasser verdünntes Brom gelöst zu werden. Statt des Broms läſst sich mit Vortheil auch Jod zur Lösung verwenden (3).

3 Grm. fein gepulvertes Eisen werden allmälig in ein etwa 100 CC. fassendes Becherglas, in dem sich 15 Grm.

(1) Chem. News XVII, 232. — (2) Chem. News XVII, 100, 115; Engineering, Januar 1868, S. 71 und 91; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 119; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 500. — (3) Das Verfahren, Eisen in Brom zu lösen, um die verunreinigenden Bestandtheile zu bestimmen, ist übrigens schon von Nicklès empfohlen worden. Compt. rend. LV, 503 und Jahresber. f. 1862, 604.

Silicium im Eisen.

Jod und 15 Grm. frisch ausgekochtes destillirtes Wasser befinden, eingetragen, während man durch Einstellen des Becherglases in Eis die Temperatur der Masse möglichst auf 0° C. zu erhalten sucht.

Das Eisen löst sich im Laufe einiger Stunden vollständig und ohne Gasentwickelung auf. Nun wird mit 30 CC. Wasser versetzt, nach tüchtigem Umrühren auf gewogenem Filter filtrirt, und das zurückbleibende dunkelgefärbte Pulver mit Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag wird alsdann mit dem Filter gewogen und dann verbrannt, darauf wird das Gewicht des Glührückstandes bestimmt. Mit Soda wird alsdann die Kieselsäure aus demselben ausgezogen. Da ein Theil der aus dem Silicium des Eisens durch Einwirkung des Jods entstandenen SiO_2 sich möglicherweise mit der Schlacke vereinigen kann, wo es dann durch Soda nicht zu extrahiren wäre, so ist diese Methode für sehr genaue Analysen nicht zu empfehlen.

Wendet man als Lösungsmittel Brom an, so nimmt man von demselben auf 3 Grm. fein gepulvertes Eisen oder Stahl 6 CC. und 60 CC. frisch ausgekochtes, auf 0° abgekühltes Wasser. Bei Anwendung von Brom kann man übrigens das Eisen auch in Stücken nehmen, wo dann die Auflösung nur länger dauert. Operirt man bei höherer Temperatur, etwa 40° C. bei Jod und 30° C. bei Brom, so bilden sich zuweilen gelblichbraune basische Salze. Im Uebrigen wird verfahren wie bei der Anwendung von Jod.

Bezüglich der vom Verfasser sehr eingehend beschriebenen Ausführung der Versuche verweisen wir auf die Abhandlung, eben so bezüglich der Methoden zur Prüfung der abgeschiedenen Kieselsäure auf ihre Reinheit.

Die in dem Laboratorium der Fahluner Bergschule ausgeführten Bestimmungen des Siliciums und der Schlacke ergaben für Stabeisen und Stahl 0,01 bis 0,1 pC. Silicium, für zwei Sorten von gutem Krupp'schen Gufsstahl 0,3 pC. Von Schlacken fanden sich im Gufsstahl nur Spuren, jedoch in *einem* Falle 0,2 pC.; guter Eisendraht, aus Stab-

eisen dargestellt, welches im Frischheerde als Holzkohlen-eisen erzeugt worden war, enthielt 0,33 pC.; Puddeleisen 0,75 bis 3,00 pC.; und eine aus englischem Eisen fabricirte Schiene sogar 4 bis 5 pC. Schlacke.

Silicium im Eisen.

Um den Siliciumgehalt von Eisen zu bestimmen, welches frei von Frischschlacken ist und nur ausnahmsweise Hohofenschlacke enthält, löst man das Eisen in Salzsäure von 1,12 spec. Gew. in der Wärme auf. Hierbei verwandelt sich sämmtliches Silicium in unlösliche Kieselsäure. Auch in verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure läfst sich zu diesem Behufe das Eisen lösen.

Die gleichzeitige Bestimmung des Graphitgehaltes des Roheisens kann bei Anwendung kleiner Modificationen ebenfalls ausgeführt werden, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Kohlenstoff im Graphit.

W. F. Gintl (1) schlägt vor, zur *Kohlenstoffbestimmung im Graphit* denselben mit Salpeter zu schmelzen und die hierbei entstandene Kohlensäure, welche an Kali gebunden im Rückstand sich befindet, in der gewöhnlichen Weise zu bestimmen; oder nach einer anderen Methode in einem Röhrchen mit einer gewogenen Menge geglühten Bleioxyds zu mischen, und nachdem das Ganze gewogen, zu erhitzen bis zum vollständigen Verschwinden des Graphits. Der Gewichtsverlust entspricht der Kohlensäure, woraus der Kohlenstoff berechnet werden kann.

Phosphor im Eisen.

V. Tantin (2) bestimmt *Phosphor im Eisen*, indem Er denselben als Phosphorwasserstoff austreibt und diesen in einer Lösung von salpeters. Silberoxyd auffängt. Man verfährt folgendermafsen. Das fragliche Eisen wird durch verdünnte Salzsäure *langsam* aufgelöst; die sich hierbei entwickelnden Gase leitet man zunächst durch Kalilauge,

(1) Wien. Acad. Ber. LVII, 2. Abth., 585; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 422; Zeitschr. Chem. 1868, 504; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 234; J. pr. Chem. CIV, 189. — (2) Chem. News XVIII, 252.

Phosphor im Eisen.

welche den Schwefelwasserstoff zurückhält, dann in eine Lösung von salpeters. Silberoxyd. Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff werden von dieser aufgenommen. Das hierbei gefällte Phosphorsilber wird mit Königswasser behandelt und in der Lösung die nun gebildete Phosphorsäure als Magnesiaammoniakverbindung gefällt. Aus der Kalilauge läfst sich durch Bleisalze der Schwefel fällen und bestimmen.

Phosphorsäure.

A. Adriaansz (1) erklärt die von Chancel (2) vorgeschlagene *Methode der Phosphorsäurebestimmung* für genau und bequem in der Ausführung, Er zieht es übrigens vor, die Fällung in der Kälte auszuführen und 24 Stunden stehen zu lassen. Bei Anwesenheit von Eisenoxyd und Thonerde, welche in den Niederschlag von phosphors. Wismuthoxyd mit eingehen, löst man den Niederschlag in Salzsäure, fällt das Wismuth durch Schwefelwasserstoff, setzt zum Filtrat Citronensäure, um Eisenoxyd und Thonerde aufgelöst zu erhalten, und fällt dann die Phosphorsäure durch Ammoniak und Magnesia u. s. w.

Th. Schlösing (3) beschreibt eine Methode der *Bestimmung des Phosphors* im Phosphoreisen, welche auf die Zersetzung desselben durch trockenes Chlor beim Erhitzen sich gründet. Der entstandene Dreifach-Chlorphosphor verflüchtigt sich, wird in Wasser aufgefangen, die entstandene phosphorige Säure mit Salpetersäure oxydirt und die Phosphorsäure nach der bekannten Methode bestimmt. Der Verfasser bedient sich hierbei folgenden Apparates. Eine Glasröhre, etwa 30 Cm. von ihrem Ende, auf ungefähr 15 Cm. vor der Lampe verengert, dient zur Aufnahme des Phosphoreisens und wird beim Erhitzen auf ein Drahtgitter gelegt. Der verengte Theil ist nach unten und dann

(1) Arch. néerland. III, 186; J. pr. Chem. CV, 320. — (2) Jahresber. f. 1860, 622. — (3) Compt. rend. LXVI, 1043; Instit. 1868, 186; Zeitschr. Chem. 1868, 567; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 473.

Phosphorsäure.

wieder horizontal gebogen, worauf ein Rohr von der ursprünglichen Weite und etwa 10 Cm. Länge folgt. Dieser Theil dient als Vorlage; er enthält einige CC. Wasser und ist mit einer Röhre verbunden, die angefeuchtete Porcellanstücke enthält. Hier soll der letzte Rest von Dreifach-Chlorphosphor verdichtet und zersetzt werden.

In dem ersten horizontalen Theil der Röhre wird hinter einem Asbeststopfen trockenes Chlorkalium gröblich zerkleinert, in einer Schicht von 12 bis 15 Cm. Länge eingefüllt (um die Verflüchtigung des Eisenchlorids zu vermeiden), hinter dasselbe kommt ein zweiter sehr schwacher Asbeststopfen, sodann das Phosphoreisen in Stücken in einem Porcellanschiffchen, alsdann ein dritter Asbeststopfen und endlich ein Stopfen mit Glasröhre zum Einleiten des Chlorgases. Nachdem alle Feuchtigkeit durch trockene Luft und alle Luft durch trockenes Chlorgas ausgetrieben ist, wird das Phosphoreisen erhitzt. Das Chlorkalium wird ebenfalls schwach erhitzt, um das Verstopfen der Röhre zu vermeiden. Gegen Ende der Operation wird die Röhre etwas stärker erwärmt, jedoch nie bis zur Rothgluth, weil sonst der Dreifach-Chlorphosphor mit der Kieselsäure des Glases sich zersetzt, unter Bildung von Phosphaten. Die Analysen, welche Verfasser anführt, zeigen genaue Resultate.

In einer zweiten Abhandlung (1) beschreibt derselbe Verfasser das Verfahren, welches Er benutzt, um Phosphate in Phosphoreisen zu verwandeln, wodurch die beschriebene Methode für deren Analyse verwendbar wird.

Die Phosphate werden mit einem Eisensilicat und Kohle und unter Umständen auch mit Eisen gemischt, und das Gemenge in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel mit dem Löthrohr des Verfassers (2) erhitzt, zuerst etwa 5 Minuten langsam das Feuer verstärkend und dann 25 Minuten bei stärkster Löthrohrhitze. Nach dem Schmelzen wird die

(1) Compt. rend. LXVII, 1247. — (2) Jahresber. f. 1865, 752.

Phosphorsäure.

Masse in einem eisernen Mörser zerschlagen, der metallische Bodensatz von den Körnern getrennt, pulverisirt und in die oben beschriebene Röhre gebracht.

Zur Herstellung des Eisensilicats schmilzt man Eisenfeile mit Eisenoxyd und reinem Sand in einem gefütterten Tiegel, im Verhältnifs von 28 : 80 : 48. Die geschmolzene Masse wird von dem überschüssigen Eisen getrennt und pulverisirt. Seine Zusammensetzung variirt zwischen $^4/_3$ und $^5/_3$ FeO auf 1 SiO_2. Die Mischung des Eisensilicats mit dem Phosphate geschieht in solchem Verhältnifs, dafs die sich bildende Schlacke noch Eisenoxyd enthalten kann. Kohle setzt man ungefähr halb so viel zu, als zur vollständigen Reduction des Eisensilicats nothwendig wäre. Metallisches Eisen setzt man zu, wenn das Phosphat keinen Ueberschufs an Base enthält.

H. Rheineck (1) hat durch Versuche nachgewiesen, dafs eine *alkalimetrische Phosphorsäurebestimmung* namentlich in Superphosphaten möglich ist, wenn man nur gewisse Bedingungen erfülle, welche Er genauer studirt hat.

C. F. Burnard (2) hat einige Bemerkungen zur *volumetrischen Phosphorsäurebestimmung* mit Uranlösung gemacht. Zugleich hat Er eine Methode zur Analyse namentlich der Superphosphate vorgeschlagen. Er neutralisirt die Lösung eines Superphosphates mit titrirter Natronlauge.

Superphosphat.

Fresenius (3) hat die verschiedenen *Auslaugungsmethoden von Superphosphaten* behufs deren *Phosphorsäurebestimmung* einer vergleichenden Prüfung unterworfen und gefunden, dafs in der That ein feines Abschlämmen der Probe vor der Auslaugung einen etwas zu hohen Phosphorsäuregehalt liefert. Er empfiehlt deshalb, das von

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 51. — (2) Chem. News XVII, 99; Bull. soc. chim. [2] IX, 310. — (3) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 304.

Ihm in seiner Anleitung zur quantitativen Analyse angegebene Verfahren beizubehalten. Gelegentlich dieser Abhandlung theilt Fresenius die Analyse eines Bakerguano-Superphosphats mit, und zwar enthielt die kalt bereitete Lösung desselben :

Superphosphat.

Phosphorsäure	19,340
Schwefelsäure	16,450
Kalk	15,700
Magnesia	0,497
Eisenoxyd	0,123
Natron u. etwas Kali	0,436

berechnet auf 100 Theile Superphosphat.

Jodsäure.

Rammelsberg (1) empfiehlt die schon von Rose in dessen Handbuch der analytischen Chemie mitgetheilte Methode der *volumetrischen Jodsäure-* und *Ueberjodsäurebestimmung,* mit Jodkalium und Schwefelsäure und Titriren des abgeschiedenen Jods mit unterschwefligs. Natron. $^1/_6$ beziehungsweise $^1/_8$ des ausgeschiedenen Jods ist zu berechnen.

Chlor neben Jod.

B. Dietzell (2) hat die bisher gebräuchlichen Methoden zur Nachweisung von geringen Mengen *Chlor neben Jod* geprüft und deren Unzulänglichkeit gefunden. Er giebt ein neues Verfahren an, was darauf beruht, dafs bei einer Fällung von gemischten Chlor- und Jodalkalimetallen mit Bleizucker sich ein basisches Chlorblei-Jodblei bildet, welches sich aus der, durch Einbringen von möglichst wenig Essigsäure bereiteten Lösung des ursprünglichen Niederschlags beim Verdampfen derselben in deutlichen Krystallen abscheidet. Es gelang Ihm, 1 pC. Chlor mit Sicherheit nachzuweisen.

Dietzell beschreibt gleichzeitig eine Verbindung von der Formel PbCl, PbJ, welche ebenfalls leicht und schön krystallisirt, und welche Er analysirte, indem Er abgewogene Mengen derselben mit Schwefelsäure behandelte, wo-

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 493. — (2) Dingl. pol. J. CXC, 41.

bei sich schwefels. Bleioxyd bildete. Aus der gefundenen Gewichtsdifferenz berechnete Er nach bekannten Methoden die Menge von Chlorblei und Jodblei.

Chlor neben Brom.

Baudrimont(1) hat ein Verfahren zur Nachweisung von *Chlor im Bromkalium* angegeben. Nachdem dasselbe durch Zufügen von Bromwasser und Schwefelkohlenstoff auf seinen Jodgehalt geprüft worden, eventuell dieser Jodgehalt durch Erwärmen mit Bromwasser und Verdampfen der Lösung entfernt ist, verfährt man folgendermafsen.

Man löst 1 Grm. des zu untersuchenden Bromkaliums in 100 CC. Wasser auf und läfst zu 10 CC. der Lösung, welche also 0,1 Grm. enthält, eine Silberlösung zufliefsen, welche in 1000 CC. 10 Grm. reines salpeters. Silberoxyd enthält, also 1 Mgrm. in 0,1 CC., bis die Fällung vollständig ist. Das Ende der Reaction erkennt man durch chroms. Kali. Ist das Bromkalium rein, so gebraucht man 14,2 CC. Silberlösung. Je nach der Menge des vorhandenen Chlors gebraucht man mehr. Reines Chlorkalium würde 22,7 CC. Silberlösung erfordern, da für 1 Grm. Bromkalium 1,428 Grm. salpeters. Silberoxyd, während für 1 Grm. Chlorkalium zur vollständigen Zersetzung 2,278 Grm. nöthig sind.

Dieses Verfahren läfst sich zur Prüfung der Reinheit vieler Substanzen anwenden. Man löst 1 Grm. der Substanzen in 100 CC. Wasser und titrirt 10 CC. dieser Lösung mit obiger Silberlösung. So erfordern die nachstehenden Salze im reinen Zustand folgende Anzahl Cubikcentimeter der Silberlösung zur vollständigen Ausfällung ihres electronegativen Bestandtheils.

Reines Jodkalium 10,2, Cyankalium 25,7, wasserfreies kohlens. Kali 24,6, Chlornatrium 29,0, kohlens. Natron mit 10 Aeq. Wasser 11,9, phosphors. Natron mit 24 Aeq. Wasser 4,7, arsens. Natron mit 14 Aeq. Wasser 5,4.

(1) Dingl. pol. J. CXC, 120; J. Pharm. VII, 411; Chem. News XVIII, 58; Zeitschr. Chem. 1868, 568.

Jod.

H. Struve (1) beschreibt ein Verfahren zur gleichzeitigen *Erkennung und Bestimmung von Jod* in Flüssigkeiten, namentlich im Harn. Sein Verfahren gründet sich auf die Entstehung der violetten Färbung bei Zusatz von Untersalpetersäure und Schwefelkohlenstoff. Durch Vergleichung der Farbenintensität einer Reaction mit einer Reihe von Normalfärbungen gelangt Struve zur Bestimmung des Jods. Er bereitet sich zu diesem Zwecke eine Lösung von 1 Grm. Jodkalium in 1000 CC. Wasser und bringt von dieser Lösung eine Anzahl Tropfen (deren Zahl für ein Cubikcentimeter bestimmt sein mufs) mit 5 CC. Schwefelkohlenstoff und einigen Tropfen rauchender Salpetersäure zusammen. So erhält Er Normalfärbungen. Er verwahrt den so gefärbten Schwefelkohlenstoff in kleinen Glasröhren von gleicher Weite und Glasdicke, die mit einem Stopfen verschlossen werden, am besten unter Abschlufs des Lichtes. Auf diese Weise sollen die Färbungen sich lange Zeit constant erhalten.

Struve hat eine Reihe von Normalfärbungen dargestellt mit einem Tropfen der Jodkaliumlösung bis zu 30 Tropfen. Um diese Methode jedoch für die Jodbestimmung im Harn brauchbar zu machen, müssen einige Bedingungen erfüllt sein. Die Flüssigkeit darf keine grofsen Mengen von kohlens. Salzen enthalten, weil deren Anwesenheit eine für die Genauigkeit der Reaction schädliche Gasentwickelung bei Zusatz der rauchenden Salpetersäure zur Folge haben würde. Man entfernt dieselben durch Fällung mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum, oder besser noch durch Erhitzen der Lösung mit Salmiak und Eindampfen. Zweitens kann die Anwesenheit grofser Mengen organischer Substanz verhindern, dafs sich der gefärbte Schwefelkohlenstoff vollständig zu einer zusammenhängenden Masse vereinigt. Dieser Fall kann eintreten, wenn man zur Prüfung

(1) N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 276; J. pr. Chem. CV, 424.

Jod.

eine gröſsere Menge Harn, etwa 10 CC., verwenden muſs. Dann dampft man am besten mit Aetzkali ein, fügt zu dem dunkelbraunen Rückstand eine concentrirte Salmiaklösung, und erhitzt, bis die alkalische Reaction der Flüssigkeit verschwunden ist, und macht alsdann den Versuch. Struve verwendet zur Jodbestimmung im Harn je nach der Menge von Jod 1 bis 10 CC. und wenn nöthig noch mehr, verdünnt mit etwa 20 CC. Wasser, setzt 5 CC. Schwefelkohlenstoff und einige Tropfen rauchender Salpetersäure zu; die ganze Masse wird umgeschüttelt und jede Erwärmung möglichst vermieden. Zum Vergleich der dann eingetretenen Färbung mit den Normalfärbungen muſs der Schwefelkohlenstoff in ein gleich weites und dickes Rohr gebracht werden, wie die Normallösungen. Struve hat zwei Versuchsreihen mitgetheilt über den Jodgehalt im Harn eines Menschen, der Jodkalium genossen hatte.

A. Bobierre (1) benutzt als Indicator bei der *Titrirung des käuflichen Jods* mit arseniger Säure Benzol, welches sich bei dem kleinsten Ueberschuſs von Jod intensiv roth färbt.

Brom neben Chlor.

J. H. Bill (2) empfiehlt als sehr empfindliches *Reagens auf Brommetalle* neben Chlormetallen Goldchlorid, welches mit ersterem eine strohgelbe bis dunkelorangerothe Färbung hervorbringe. Die Reaction ist anwendbar bei Bromalkali. Jod beeinträchtigt die Reaction, muſs deshalb vorher durch Palladiumchlorür ausgefällt werden. Nachdem durch Schwefelwasserstoff das überschüssige Palladium entfernt ist, kann man auf Brom prüfen. Rathsam ist es, eine Goldchloridlösung mit Chlorkalium zu versetzen und bei der gleichen Concentration ihre Färbung mit derjenigen der Bromreaction zu vergleichen. Man sieht hierbei von oben in das

(1) Chem. News XVIII, 265. — (2) Chem. News XVII, 208; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 468; Sill. Am. J. [2] XLV, 224; Bull. soc. chim. [2] X, 376.

Reagensrohr. 30 CC. einer Lösung von 0,01 Grm. Bromkalium in 1000 CC. Wasser gaben eine deutliche strohgelbe Färbung. 1 Grm. Chlorkalium in 2000 CC. gelöst, die Hälfte hiervon mit 0,01 Grm. Bromkalium versetzt und dann beide Hälften mit Goldchlorid geprüft, gaben deutliche Färbung. Bill bemerkt, dafs eine vorgängige Verwandlung in Alkalibromid nothwendig sei, die Er dadurch bewerkstelligt, dafs Er mit salpeters. Silberoxyd fällt und den Niederschlag mit kohlens. Alkali behandelt. Bromnatrium giebt die Reaction nicht so gut wie Bromkalium.

Brom neben Chlor.

Otto Huschke (1) hat ein Verfahren beschrieben, um in einer Flüssigkeit *Chlor*, *Brom und Jod* zu bestimmen (2). Das Verfahren gründet sich auf die Eigenschaft des Chlorsilbers, durch eine Lösung von Bromkalium beim Erwärmen vollständig in Bromsilber sich verwandeln zu lassen, und eben so des Bromsilbers und Chlorsilbers durch Jodkalium unter gleichen Verhältnissen in Jodsilber überzugehen. (Vgl. Siewert S. 864.)

Chlor, Brom und Jod.

Es wird folgendermafsen verfahren :

1) Die Flüssigkeit wird in drei gleiche Theile getheilt, jeder Theil mit salpeters. Silber ausgefällt, die Niederschläge durch Decantiren ausgewaschen, einer derselben direct getrocknet und gewogen. (Niederschlag a.)

2) Der zweite Niederschlag wird mit $^1/_6$ weniger, als der Niederschlag a wiegt, Bromkalium und Wasser eine Stunde lang warm digerirt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. (Niederschlag b.)

3) Der dritte Niederschlag wird mit $^1/_6$ mehr als der Niederschlag a wiegt, Jodkalium und Wasser digerirt u. s. w. (Niederschlag c.)

4) Das Gewicht des Jods erhält man, wenn man den Unterschied in den Gewichten des Niederschlags b (Brom-

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 484. — (2) Siehe Field, Jahresber. f. 1857, 579.

Chlor, Brom und Jod. jodsilber) und des dem in Nr. 3 durch Behandlung mit Jodkalium erhaltenen Niederschlage c (Jodsilber) entsprechenden Bromsilbers mit 2,706 multiplicirt.

5) Das Gewicht des Broms erhält man, wenn man — nachdem das dem in Nr. 4 gefundenen Jod entsprechende Jodsilber von dem Niederschlage und von dem Niederschlage b abgezogen worden ist, wodurch aus a der Rest a′ und aus b der Rest b′ hervorgeht — den Unterschied in den Gewichten des Restes a′ (Chlorbromsilber) und des dem Reste b′ (Bromsilber) entsprechenden Chlorsilbers mit 1,795 multiplicirt.

6) Das Gewicht des Chlors erhält man, wenn man das in dem Bromsilber b′ enthaltene Silber nebst dem in Nr. 5 gefundenen Brom von dem Chlorbromsilber a′ abzieht.

M. Siewert (1) hat dieses schon von Field (2) beschriebene Verfahren einer Prüfung unterworfen, und ist dabei zu vollständig anderen Resultaten gelangt, wie Huschke. Er verwirft die Methode als unbrauchbar, erstens, weil die Verwandlung des Bromsilbers in Jodsilber nicht vollständig sei, sodann zweitens, weil das Bromsilber durch Chlornatrium zum gröſsten Theil in Chlorsilber verwandelt werden könne, woraus sich ergiebt, daſs eine Umwandlung von Chlorsilber in Bromsilber nicht vollständig sein kann, wie es in der That auch gefunden wurde. Bezüglich Siewert's, diese Behauptungen beweisenden Versuche, müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

Cyanwasserstoff. Zur qualitativen *Erkennung des Cyans* bei Gegenwart von Chlor erhitzt F. S. Barff (3) die gefällten Silbersalze einige Zeit in einer Porcellanschale mit Natron- oder Kalilauge, verdünnt dann mit Wasser, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Salpetersäure, worauf bei Gegenwart von Cyan

(1) J. pr. Chem. CIV, 328; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 469. — (2) a. a. O. — (3) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 247; Zeitschr. Chem. 1867, 734; Bull. soc. chim. [2] IX, 312.

ein Niederschlag entsteht, im entgegengesetzten Falle die Lösung aber klar bleibt.

Blausäure.

Schönbein (1) benutzt die von Pagenstecher gemachte Beobachtung, dafs blausäurehaltige Guajaklösung Kupfersalzlösungen bläut, zur *Erkennung der Blausäure.* Wird Filtrirpapier mit frisch bereiteter Guajaklösung von 3 pC. Harzgehalt getränkt und nach dem Verdunsten des Weingeistes mit einer Kupfervitriollösung von $^1/_{10}$ pC. Salzgehalt benetzt, so wird es von sehr geringen Mengen Blausäure noch gebläut. Die Wirkung beruht auf folgender Thatsache :

$$3 CuO + 2 HCy = Cu_2Cy + CuCy + 2 HO + O.$$

Der Sauerstoff wird von der Guajaklösung verdichtet und aufgenommen.

Salpetrige Säure.

Ph. Holland (2) hat das Verfahren Miller's, um *salpetrige Säure im Wasser* zu erkennen, zu einer colorimetrischen Bestimmungsmethode benutzt. Es wird bei derselben die Färbung einer Jodlösung von bekanntem Gehalt als Mafsstab benutzt, für die Menge des durch salpetrige Säure aus Jodkalium abgeschiedenen Jods.

Die Jodlösung enthält 4 Grm. Jod in 1000 CC. Wasser und Jodkalium gelöst. Die Lösung des salpetrigs. Natrons wird in folgender Weise bereitet. Käufliches salpetrigs. Kali wird mit salpeters. Silberoxyd gefällt, das erhaltene Silbersalz wird mit Wasser decantirt, umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet. 0,3276 Grm. des Salzes werden in heifsem Wasser gelöst und diese Lösung mit Chlornatrium versetzt und nach dem Erkalten auf 1000 CC. verdünnt. 10 CC. der Lösung entsprechen 1 Mgrm. salpetriger Säure ($N\Theta_2H$).

(1) N. Rep. Pharm. XVIII, 356 aus d. Verh. d. naturf. Gesellsch. in Basel; Zeitschr. Chem. 1868, 503; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 67; Bull. soc. chim. [2] X, 382. — (2) Chem. News XVII, 123.

Salpetrige Säure.

Die Jodlösung wird folgendermaſsen tritrirt. In zwei Gläsern wird der Punkt markirt, bis zu welchem dieselben von 200 CC. Wasser angefüllt werden. In das erste Glas A bringt man nun 10 CC. salpetrigs. Natronlösung und 6 CC. einer Lösung von Jodkalium in Wasser, säuert an und verdünnt bis zur Marke. Im zweiten Glas B bringt man durch die zu titrirende Jodlösung eine gleich intensive Färbung hervor. Man bringt eben so viel Jodkalium und Schwefelsäure in dasselbe, wie in A und läſst Jodlösung zulaufen bis zum Eintritt der betreffenden Intensität. Selbstverständlich hat man vorher nahezu bis zur Marke mit Wasser gefüllt. Die Jodlösung soll so concentrirt sein, daſs 10 CC. derselben 1 Mgrm. salpetriger Säure entsprechen. Beide sollen unter genannten Umständen auf 200 CC. mit Wasser verdünnt, gleich intensive Färbungen hervorbringen.

Hat man so eine Jodlösung erhalten, so läſst sich mit dieser stets die gewünschte Farbenintensität erreichen, die beim Zusammenkommen des zu untersuchenden, auf ein kleines Volumen eingedampften Wassers mit Jodkalium nicht ganz erreicht worden ist, oder umgekehrt kann durch die Jodlösung eine gleiche Intensität in der Vergleichungsflüssigkeit erreicht werden, wie sie das Wasser gegeben hat.

Salpetersäure.

Fr. Jobst (1) hat auf Grund genauer Prüfung die von C. Nöllner (2) empfohlene Methode der *Salpetersäurebestimmung* für unbrauchbar erklärt, wie dieſs schon Span (3) früher gethan.

Ph. Holland (4) beschreibt eine Modification der *Salpetersäurebestimmungsmethode* von Pelouze (5). Anstatt die Zersetzung der salpeters. Salze durch Eisenchlorür in einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre vorzunehmen, geschieht dieselbe im Vacuum. Er bedient sich hier-

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 449. — (2) Jahresber. f. 1867, 840. — (3) Daselbst S. 841. — (4) Chem. News XVII, 219; Zeitschr. Chem. 1868, 533. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 958.

Salpetersäure.

zu einer Kochflasche, die am Halse eine seitliche Oeffnung hat. Diese Oeffnung kann durch ein Caoutchoucventil verschlossen werden. Das zu prüfende salpeters. Salz in Lösung bringt man in diese Kochflasche und erhitzt dieselbe alsdann zum Kochen, um alle Luft aus derselben auszutreiben. Das Volumen der Lösung soll sich hierbei auf 4 bis 5 CC. reduciren. Hierauf schliefst man das Ventil und der Wasserdampf mufs nun seinen Weg durch die Röhre nehmen, welche man an die Oeffnung der Kochflasche angebracht hat, die mit einem Caoutchoucschlaucheinsatz und Quetschhahn versehen ist, und in eine Lösung von Eisenvitriol von bekanntem Gehalt eintaucht. Letztere befindet sich in einem kleinen Glasgefäfse, am besten in einem Reagensrohre. Unterbricht man nun einen Augenblick das Kochen, so wird die Eisenvitriollösung in den Kolben eingesaugt. Wenn man alsdann in das Reagensrohr noch etwas destillirtes Wasser nachgiefst, so kann man schliefslich alles Eisenoxydulsalz in die Kochflasche bringen. Ist das geschehen, so verschliefst man auch noch die zweite Oeffnung, und erwärmt wieder. Sobald sich Druck nach Aufsen zeigt, öffnet man das Caoutchoucventil, und läfst alles Stickoxyd ausströmen, und somit die Operation sich beendigen. Das gebildete Eisenoxyd wird alsdann mit Zinnchlorür titrirt. Die Resultate, welche man mit dieser Methode erhält, sind genau.

E. T. Chapman (1) reducirt *Salpetersäure* behufs deren Bestimmung durch Aluminium, und destillirt das gebildete Ammoniak. Im Destillat wird dasselbe mit Hülfe des Nefsler'schen Reagens bestimmt. Chapman wendet dieses Verfahren zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser an. Durch einen vorläufigen Versuch verschafft man sich eine ungefähre Kenntnifs der Menge vorhandener Salpetersäure. Von gewöhnlichem Wasser sind

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 172; J. pr. Chem. CIV, 253.

100 CC. ausreichend. Ist die Menge der Salpetersäure zu grofs, so bestimmt Chapman das gebildete Ammoniak durch Titriren.

Ammoniak. J. Nefsler (1) macht darauf aufmerksam, dafs die Farbenreaction, welche bei der von Chapman (2) angewendeten Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersäure durch alkalische Jodkalium-Jodquecksilberlösung entsteht, durch Temperatur und freies Alkali wesentlich beeinflufst werden könnte. Nefsler schlägt deshalb vor, das Ammoniak durch obiges Reagens zu fällen, und daraus durch Kali und Schwefelkalium abzuscheiden, dasselbe in Salzsäure aufzufangen und als Platinsalmiak zu wiegen.

Die zur Erkennung geringer Mengen von Ammoniak in Wasser gebräuchlichen Reagentien von Bohlig (3) und Nefsler (4) hat Rehsteiner (5) auf ihre Empfindlichkeit geprüft. Er fand, dafs Wasser, welches $^1/_{100,000}$ NH_3 enthält, bei Zusatz von Quecksilberchlorid- und etwas kohlens. Kalilösung sofort einen weifsen Niederschlag liefert, und dafs bei einem Gehalt von $^1/_{500000}$ NH_3 nach zwei bis drei Minuten und bei $^1/_{1000000}$ Gehalt nach fünf Minuten noch eine sehr deutliche Trübung zu bemerken ist. Mit Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung (nach Nefsler) läfst sich als äufserste Grenze nur $^1/_{500000}$ NH_3 nach einer Viertelstunde durch die entstehende schwach gelbe Trübung erkennen. Enthält das Wasser $^1/_{100000}$ NH_3, so entsteht bei Anwendung des Nefsler'schen Reagens nach fünf bis zehn Minuten ein rothgelber Niederschlag.

Th. Holland (6) schlägt vor, bei der *Ammoniakbestimmung* mit Hülfe des Nefsler'schen Reagens, zur Vergleichung der Farbe eine Lösung von Jod in Jod-

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 415. — (2) Jahresber. f. 1867, 841. — (3) Jahresber. f. 1863, 167. — (4) Jahresber. f. 1856, 410. — (5) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 353. — (6) Chem. News XVII, 131.

Ammoniak.

kalium zu benutzen, welche genau dieselbe Farbe zeige, wie die Ammoniakreaction, sobald man durch die Flüssigkeit der Länge nach hindurchsieht. Diese Jodlösung wird in Bezug auf ihr Färbevermögen verglichen mit einer Ammoniakflüssigkeit von bekanntem Gehalt.

Nach Mittheilungen von Brücke (1) giebt frisches Blut bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak in sehr geringer Menge ab. Er weist dasselbe nach, indem Er über dem, in einer flachen Schale befindlichen Blute ein kleines Porcellanstückchen, mit Schwefelsäure befeuchtet, anbringt. Nach einigen Stunden oder nach kürzerer Zeit wird zu dieser Schwefelsäure Nefsler'sches Reagens gebracht. Es entsteht alsbald die gelbe Trübung.

Brücke hat auf diese Weise nachgewiesen, dafs eine grofse Anzahl von Substanzen Ammoniak abgiebt, z. B. Speichel, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, so auch Harn, sogar wenn er sauer reagirt.

Dafs ammoniakalischer Harn allmälig eine saure Reaction annimmt, ist bekannt, ebenso verhalten sich nun die Lösungen der Ammoniaksalze von Hippursäure, Essigsäure, Oxalsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Schwefelwasserstoff, Salzsäure, Benzoësäure, Phosphorsäure und Kohlensäure. Für viele dieser Salze ist es schon von Gladstone (2) nachgewiesen worden, dafs sie Ammoniak verlieren.

Interessant ist, dafs selbst Harnstoff Ammoniak entwickelt, wenn man eine Lösung desselben mit kohlens. Kalk, kohlens. Magnesia, phosphors. Natron, phosphors. Kalk oder Magnesia, salpeters. Baryt oder freier Magnesia versetzt. In der Flüssigkeit selbst ist kein Ammoniak nachzuweisen.

Durch Kalilauge wird Harnstoff nur in soweit zersetzt, dafs sich an der Oberfläche der Flüssigkeit Ammoniak entwickelt, während die Lösung selbst keines enthält.

(1) Wien. Acad. Ber. LVII, zweite Abth., 20; Chem. Centr. 1868, 376. — (2) Jahresber. f. 1859, 118.

Ammoniak. Aus diesem Verhalten ergiebt sich die Unbrauchbarkeit des Kali's und auch der Magnesia bei Nachweisung des Ammoniaks als solches. Brücke empfiehlt hierfür eine Lösung, welche Er erhält durch Zusatz von so viel ammoniakfreiem Kali zu einer Bleizuckerlösung, dafs sie rothes Lackmuspapier bläut, andererseits aber auch mit blauem Lackmuspapier einen schwach röthlichen Rand giebt.

Nefsler bespricht den auf dieses Verhalten begründeten Unterschied der Ammoniaksalze von denjenigen Stickstoffverbindungen, welche leicht Ammoniak entwickeln.

Alkalinität. L. Filhol (1) benutzt eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Nitroprussidkalium als *Reagens auf Alkalinität.* Man erhält dabei die bekannte blaue Färbung.

Reagens auf Metalle. Werner Schmid (2) giebt an, dafs die Empfindlichkeit der *Reaction auf Metalle mit Phosphor* sehr grofs sei. Tränkt man ein Stück Filtrirpapier mit einer Auflösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, und bringt dasselbe in eine Auflösung von Metallsalzen, so entstehen Fällungen selbst bei den geringsten Spuren eines Metalls. So werden Kupferlösungen, selbst ammoniakalische, braunroth, Silberlösung schwarz, Quecksilberoxydlösung braungelb, Gold violett gefällt. Die Empfindlichkeit der Silberreaction ist gröfser als die mit Salzsäure. So werden in einem Liter Wasser noch 34 Decimilligrm. salpeters. Silberoxyd durch eine schwache Reaction angezeigt, während schon die doppelte Menge eine deutliche, besonders stellenweise sichtbare Reaction (sic) giebt.

Kali. P. Bolley (3) hat gezeigt, dafs die Genauigkeit des von Plunkett (4) vorgeschlagenen Verfahrens der *Kali-*

(1) Compt. rend. LXVI, 1155; Zeitschr. Chem. 1868, 568; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 493; J. pharm. [4] VIII, 359; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 62. — (2) Zeitschr. Chem. 1868, 161; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 61; Bull. soc. chim. [2] X, 14. — (3) J. pr. Chem. CIII, 495; Chem. Centr. 1868, 879. — (4) Monit. scientif. 1866, 236.

bestimmung vergröfsert wird, wenn ein Ueberschufs von weins. Natron angewendet wird, da Weinstein in einer Lösung dieses Salzes schwieriger löslich ist, als in Wasser und Natronsalpeterlösung.

J. Chalmers und R. R. Tatlock (1) haben in einer ausführlichen Abhandlung zu beweisen versucht, dafs die seither üblichen Methoden der *Kalibestimmung* für technische Zwecke durchaus unbrauchbare Resultate liefern. Die Fehler sind begründet durch die Methode selbst, ferner durch die Ausführung derselben und schliefslich durch die Berechnung der Resultate.

Namentlich halten Sie die Fällung mit Platinchlorid bei Gegenwart von Natron für bedenklich, weil hierbei viel zu hohe Resultate erhalten werden können, vor allem wegen der Unreinheit des anzuwendenden Platinchlorids. Verf. besprechen dann die verschiedenen Arten der Reindarstellung von Platin, behufs Bereitung von Platinchlorid, und kommen zu dem Schlufs, dafs die Reduction von Platinsalzen durch nascirenden Wasserstoff mit Zink deshalb grofse Schwierigkeiten biete, weil hierbei nothwendig ein reines arsenfreies Zink anzuwenden sei, weil man sonst viel zu hohe Resultate erhalte, statt 100 101,6 bis 102,05. Die Reduction der Platinverbindung mittelst Alkohol und Natronlauge gebe schon bessere Resultate.

Die Methode von Böttger dagegen sei nur brauchbar, wenn man das durch Zucker reducirte Platin mit Salpeter schmelze.

Eben so eingehend (beweisend?) besprechen Verf. die Ausführung der Versuche und die Berechnung.

Zu dieser Abhandlung haben F. T. Teschemacher und S. Denham Smith (2) Bemerkungen gemacht und die Behauptungen der Verf. einer scharfen Kritik unterzogen.

(1) Chem. News XVII, 199; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 88. — (2) Chem. News XVII, 244; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 89.

Kali.

Gleichzeitig beschreiben Sie ihr Verfahren der Kalibestimmung, mit welchem Sie sehr genaue Resultate erhielten. Die wesentlichen Punkte desselben sind folgende: 1) Verdünnung der Lösung, wie sie die Verf. angeben. 2) Anwendung von Platinchlorid in grofsem Ueberschufs; ungefähr das Doppelte an Platin von dem zu untersuchenden Salze, mufs in Form von Platinchlorid zugefügt werden. 3) Erhitzen zum Sieden und Verdampfen auf dem Wasserbade bis zur Syrupconsistenz. 4) Auslaugen mit 85 procentigem Methylalkohol und Waschen durch Decantiren.

Terreil (1) hat einige schon bekannte Thatsachen, betreffend das Verhalten einiger Ammoniaksalze zu in Wasser unlöslichen Carbonaten, als neu beschrieben.

Fr. Mohr (2) hat die in Seinem Lehrbuche der Titrirmethode, zweite Auflage, S. 364, angegebene *indirecte Bestimmung von Kali und Natron* nochmals geprüft und gefunden, dafs dieselbe genaue Resultate giebt. Das Verfahren der indirecten Bestimmung, welches auf der vollständigen Ueberführung der Chloride in Nitrate beruht (3), sei dagegen nicht mit Vortheil anwendbar.

Alkalische Erden.

Fresenius (4) hat zwei Analysen veröffentlicht, um zu zeigen, dafs Seine schon früher vorgeschlagene Methode (5) der *quantitativen Trennung von Kalk und Magnesia* durch doppelte Fällung des Kalks mit oxals. Ammoniak nöthig ist, wenn es sich um sehr genaue Resultate handelt.

Mangan.

Zur Bestimmung des *Mangangehaltes in Eisen und Eisenerzen* verfährt Eggertz (6) folgendermafsen. Es wer-

(1) Compt. rend. LXVI, 668; Vierteljahrschr. pr. Pharm. XVIII, 138; Zeitschr. Chem. 1868, 337; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 95. — (2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 173; Chem. Centr. 1868, 671. — (3) Vgl. Wurtz, Jahresber. f. 1858, 604. — (4) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 310. — (5) Jahresber. f. 1863, 673. — (6) Berg- u. Hüttenmänn. Zeitung durch Zeitschr. Chem. 1868, 506 und Zeitschr. analyt. Chem. VII, 495.

Mangan.

den 3 Grm. Eisen oder Stahl, die durch ein Sieb von höchstens 0,2 Linien Lochweite gesiebt waren, mit 45 CC. Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht in einem etwa 200 CC. fassenden Glasgefäſse eine halbe Stunde lang zum Kochen erhitzt, wodurch alles Eisen gelöst, sowie aller an Eisen gebundener Kohlenstoff in Form flüchtiger Kohlenwasserstoffe ausgetrieben und somit die Bildung der Humussäure verhindert wird. Nachdem aller Geruch nach Kohlenwasserstoffen verschwunden ist, läſst man auf 30 bis 40° C. abkühlen und setzt 6 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zu. Behufs Abscheidung der Kieselsäure wird zur Trockne verdampft. Die trockene Masse übergieſst man mit 15 CC. Chlorwasser und eben so viel Wasser und erhitzt so lange zum Kochen bis kein rothes Pulver mehr sichtbar ist. Nach Zusatz von 50 CC. Wasser filtrirt man vom Rückstande ab. Im Falle die so abgeschiedene Kieselsäure noch roth gefärbt erscheint, behandelt man sie mit starker Salzsäure. Die saure Lösung neutralisirt man nahezu mit kohlens. Natron und fällt mit 60 CC. essigs. Natron in gesättigter Lösung, durch halbstündiges Kochen Eisen und Thonerde. Etwas Mangan kommt dabei allerdings in den Niederschlag, und es ist deshalb ein nochmaliges Fällen mit essigs. Natron nach vorhergegangener Lösung vorzunehmen.

Die Manganlösung wird bis zu 500 CC. eingedampft und alsdann so lange mit Brom versetzt, bis sie sich gelb gefärbt zeigt. Alles Mangan ist dann als Superoxydhydrat ausgefällt. Durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbad verjagt man das gelöste Brom. Alsdann filtrirt man und wäscht mit sehr schwacher Salzsäure (1 pC.) zur rascheren Entfernung des Alkali's. Der bei 100° C. getrocknete Niederschlag besteht aus HO, 3 MnO_2, enthält also 59,21 pC. Mangan. Beim Erhitzen desselben erhält man $MnO + MnO_2$ mit 72,05 pC. Mangan.

Zur Analyse der Eisenerze wird 1 Grm. zerkleinert und mit kohlens. Alkali geschmolzen, im Uebrigen wie oben verfahren.

Zink.

Nach A. Renard (1) bestimmt man *Zink volumetrisch* mittelst Fällung mit Ferrocyankalium und Zurücktitriren des überschüssigen Ferrocyankaliums mit übermangans. Kali. Um ein Zinkerz zu analysiren löst man 1 bis 2 Grm. in Königswasser, fällt mit Ammoniak und setzt zum Filtrat 25 CC. einer Lösung von Blutlaugensalz, welche 150 Grm. Salz im Liter enthält, filtrirt nach dem Verdünnen auf 250 CC., säuert 100 CC. des Filtrats mit Salzsäure an und titrirt mit übermangans. Kali.

Nur die Anwesenheit von Kupfer macht die Anwendbarkeit dieses Verfahrens unmöglich.

Reindel (2) macht zu dieser Abhandlung die Bemerkung, dafs die hier entstehende Zinkverbindung, um deren Fällung es sich gerade handelt, die Zusammensetzung Zn_3K, 2 Cfy habe und nicht Zn_2Cfy, und dafs bei dieser Annahme die Bestimmung des Zinks genau ausfalle.

M. Galetti (3) theilt eine Modification Seines Verfahrens der *volumetrischen Bestimmung des Kupfers und Zinks* mit Ferrocyankalium (4) mit, um dieselbe für die Analyse von Erzen brauchbarer zu machen.

Kobalt und Nickel.

C. D. Braun (5) giebt an, dafs eine bis zum Verschwinden der rosenrothen Farbe verdünnte Kobaltlösung, nach dem Auflösen eines kleinen Kryställchens von pyrophosphors. Natron, welches man hinein geworfen hat, auf Zusatz von unterchlorigs. Natron, eine braune Färbung annimmt, und im Falle die Lösung etwas concentrirter, eine schwarze Färbung, während die Flüssigkeit klar bleibt und in letzterem Falle erst beim Erhitzen eine Fällung giebt. Nickel zeigt unter gleichen Umständen keine Färbung.

(1) Compt. rend. LXVII, 450; Zeitschr. Chem. 1868, 702; Dingl. pol. J. CXC, 229. — (2) Dingl. pol. J. CXC, 395. — (3) Bull. soc. chim. [2] IX, 369. — (4) Jahresber. f. 1864, 710. — (5) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 348.

Kobalt und Nickel.

Cl. Winkler (1) hat Sein Verfahren der *volumetrischen Kobaltbestimmung* (2) nochmals mit einem Nachtrag ergänzt, und den störenden Einfluſs der Arsensäure und Phosphorsäure durch Zusatz von Eisenchloridlösung beseitigen gelehrt. Auſserdem hat ein Zusatz von chlorürfreiem Eisenchlorid den Vortheil, daſs sich die Flüssigkeit leichter abklärt, wodurch ein genaueres Beobachten der Farbenreaction ermöglicht wird. Daher empfiehlt Winkler den Zusatz von einigen Cubikcentimetern reinen Eisenchlorids zu jeder Kobalttitrirung.

Versetzt man eine arsensäurehaltige Kobaltoxydullösung (welche vorher durch Abdampfen mit überschüssiger Salzsäure von ihrem Salpetersäuregehalt befreit ist) erst mit Eisenchlorid und dann mit Quecksilberoxyd, *so bindet das niederfallende Eisenoxydhydrat alle Arsensäure und macht diese dadurch unwirksam.*

Die Flüssigkeit giebt dann, falls genug Quecksilberoxyd vorhanden ist, mit übermangans. Kali die bekannten Reactionen, und zwar hat man nicht nöthig, den entstandenen Niederschlag von arsens. Eisenoxyd vorher abzufiltriren. Um der vollkommenen Befreiung der zu untersuchenden Kobaltlösung von Arsen sicher zu sein, fügt man auf ein Theil vorhandener Arsensäure circa ein Theil Eisenoxyd in Form von Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt zu. Selbstverständlich läſst sich das beschriebene Verfahren nicht mit Erfolg anwenden, um den geringen Kobaltgehalt einer Nickelspeise zu ermitteln, da man in diesem Falle durch Fällung des sämmtlichen mit dem Nickel verbundenen Arsens durch Eisenoxyd einen unverhältniſsmäſsig groſsen Niederschlag erhielte. Um dieſs zu umgehen muſs man das Arsen vorher entfernen. Die Beleganalysen ergaben befriedigende Resultate. Versuche, welche

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 48; Zeitschr. Chem. 1869, 529. — (2) Jahresber. f. 1864, 716; Jahresber. f. 1865, 723.

Kobalt und Nickel.

zum Zweck angestellt wurden, den Einfluſs des Nickels bei der Kobalttitrirung zu ermitteln, ergaben, daſs mit dem Steigen desselben die Genauigkeit abnimmt, daſs für technische Zwecke jedoch selbst bei einem Verhältniſs von Kobalt zu Nickel von 1 : 2 das Resultat befriedigend ist. Bei gröſserem Nickelgehalt werden die Resultate zu hoch, und man muſs sich dann durch eine Correction helfen, oder besser, wie Gauhe (1) vorgeschlagen hat, die Titerbestimmung mit einer entsprechend mit Nickelchlorür versetzten Kobaltlösung vornehmen. Um wenig Kobalt neben viel Nickel genau zu bestimmen, fällt man ersteres zunächst durch salpetrigs. Kali, und verdampft den Niederschlag mit Salzsäure zur Trockniſs. Die Lösung dieses Rückstandes kann dann in der besprochenen Weise weiter untersucht werden.

C. D. Braun (2) empfiehlt als äuſserst empfindliches *Reagens auf Nickel* das Kaliumsulfocarbonat, welches Er durch Kochen einer Lösung von Einfach-Schwefelkalium (bereitet aus einer fünfprocentigen Kalilauge) mit Schwefelkohlenstoff zum Zweck der Nachweisung von Nickel darstellt. Mit dieser Lösung geben Nickellösungen tief rothbraune bis hellrosenrothe Färbungen. Bei Anwendung von 1,6 Mgrm. Nickel und 2 CC. des Reagens entsteht tief rothbraune Färbung, und bei 0,01 Mgrm. Nickel in 1 CC. Wasser eine blasse, doch noch deutliche Rosafärbung. Es ist übrigens nöthig, das Nickel vor der Prüfung mit diesem Reagens zu isoliren, namentlich auch von Kobalt mit salpetrigs. Kali zu trennen.

Nach F. v. Kobell (3) läſst sich *Nickel neben Kobalt* auf folgende Weise nachweisen. Man versetzt eine Lösung beider mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, filtrirt und bringt zum Filtrat Kalilauge. Es entsteht bei Gegenwart von Nickel ein grüner Niederschlag. Um Kobalt und

(1) Zeitschr. analyt. Chem. IV, 63. — (2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 345. — (3) J. pr. Chem. CIV, 310; Bull. soc. chim. [2] X, 376.

Nickel in Erzen nachzuweisen, digerirt man solche mit Salpetersäure, dampft bis zum Dickfließen ein, setzt Wasser zu und unter Umrühren Ammoniak, wie oben, filtrirt u. s. w. Um den Kobaltgehalt in dem Filtrate nachzuweisen, säuert man mit Salpetersäure an, verdünnt stark, setzt etwas Wasserglas hinzu und dann Kalilauge; bei Kobaltgehalt entsteht blaue Fällung oder blaue Gallerte.

Kobalt und Nickel.

(Weiteres hierzu siehe bei Mineralogie.)

C. Husson (1) empfiehlt zur Unterscheidung des *Chroms von Nickel* folgendes Verfahren. Man versetzt mit schwach ammoniakalischem Ammoniumsulfhydrat und etwas Salzsäure und dampft zur Trockne ab. Bei Gegenwart von Nickel färbt sich der Rückstand erst blau, dann grün und endlich gelb; ist dagegen Chrom anwesend, so färben sich die Wände der Schale erst blau, dann violett, dann grün und schließlich bleibt ein schön carminrother Rückstand. Die Färbung verschwindet durch Wasser sogleich, bleibt aber beständig auf Zusatz von Alkohol oder Aether. Beim starken Erhitzen entweichen weiße Dämpfe und es hinterbleibt ein grüner Rückstand. Mit Kalkhydrat erhitzt, entwickelt er Ammoniak.

Chrom.

K. Zulkowsky (2) benutzt das Verhalten der Chromsäure, schon in wässeriger Lösung durch Jodwasserstoff unter Abscheidung von Jod reducirt zu werden, zur Bestimmung derselben. Statt das Chromat mit Salzsäure zu destilliren, bringt Verf. das Jodkalium mit Salzsäure und dem Chromat zusammen und titrirt direct das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ Normallösung von unterschwefligs. Natron. Als Indicator benutzt Er Stärkekleister. Es tritt zuletzt die Farbe des Chromchlorids hervor, und kann daher nicht bis zur Entfärbung titrirt werden. Die Reduction der

(1) J. Pharm. [4] VII, 414; Zeitschr. Chem. 1868, 569. — (2) J. pr. Chem. CIII, 351; Chem. Centr. 1868, 810; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 74; Zeitschr. Chem. 1868, 600.

Chrom. Chromsäure ist übrigens nur dann vollständig, wenn dieselbe in concentrirter Lösung vorhanden ist. Ist die Lösung verdünnt, so wird nach dem Verschwinden der Jodstärkereaction die Flüssigkeit nach einiger Zeit wieder blau, weil die Reaction dann viel langsamer verläuft. Am besten ist es, die mit Jodkalium und Salzsäure vermischte Chromatlösung 1/4 bis 1 Stunde stehen zu lassen, weil nach dieser Zeit die Reduction der Chromsäure vollendet ist. Vor dem Zusatz von unterschwefligs. Natron verdünnt man erst, dann ist der Uebergang von Blau in das Meergrün des Chromchlorids leicht zu erkennen. Es soll immer das Ende der Reaction zwischen Jodwasserstoffsäure und Chromsäure abgewartet werden, sonst würde die noch nicht reducirte Chromsäure das unterschwefligs. Natron zu schwefelsaurem oxydiren. Bromwasserstoff verhält sich ähnlich, wirkt übrigens viel schwächer reducirend.

Kupfer. H. Schwarz (1) hat die bekannten *volumetrischen Methoden der Kupferbestimmung* einer vergleichenden Prüfung unterworfen und zugleich eine neue hinzugefügt. Gleichzeitig hat Schwarz über die verschiedenen Verfahren zur Auflösung der kupferhaltigen Mineralien, zum Zweck der Bestimmung ihres Kupfergehaltes, Mittheilung gemacht, bezüglich deren auf die Abhandlung verwiesen sei. Die neue Kupfertitrirung gründet sich darauf, dafs xanthogens. Kali mit Kupfersalzen einen in Wasser, sowie in Essigsäure und in sehr verdünnter Salzsäure unlöslichen Niederschlag giebt, der sich leicht zu Boden setzt.

Zunächst hat Schwarz die Zusammensetzung dieses Niederschlages festgestellt und gefunden, dafs dieselbe nicht die von Zeise (2) angegebene ist, sondern dafs dieses Salz ein Kupferoxydsalz von der Formel $Ɛ_2H_5.Θ.ƐS.S.Cu$ ist.

(1) Dingl. pol. J. CXC, 220. 295. — (2) Berzelius' Jahresber. XVI, 306 Pogg. Ann. XXXV, 487; Ann. Chem. Pharm. XVI, 178.

Kupfer.

Eine Lösung von xanthogens. Kali wird mit einer Kupferlösung, welche in 100 CC. 1 Grm. metallisches Kupfer enthält, und die durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure, Uebersättigen mit Ammoniak und nachher mit Essigsäure bereitet ist, titrirt und soll so concentrirt sein, dafs zur Fällung des Kupfers in 10 CC. der Lösung etwa 20 CC. nothwendig sind. Dieser Titer ändert sich nur sehr langsam. Will man mit dieser Lösung nun Kupfer in einem Kupferschiefer z. B. bestimmen, so löst man sich je nach dem Gehalt desselben an Kupfer gröfsere oder geringere Mengen, von 10 Grm. bis 1 Grm., in Königswasser auf, setzt Ammoniak und kohlens. Ammoniak zu, verdünnt bis zu 250 CC., filtrirt einen Theil der Lösung ab und titrirt von diesem alsdann 200 CC., nachdem man mit Essigsäure angesäuert hat. Die Beendigung der Reaction wird in der gleichen Weise erkannt wie bei der Gay-Lussac'schen Silbertitrirung. Durch Schütteln läfst sich der Niederschlag von xanthogens. Kupferoxyd leicht zusammenballen und die Flüssigkeit klären. Gegen Ende der Reaction erzeugt ein Tropfen der Xanthatlösung nur eine schwache Trübung, die aber leicht bemerkt wird. Etwaigen Ueberschufs kann man mit einer Kupferlösung zurücktitriren, welche zehnmal so verdünnt ist als die obige. Bezüglich der speciellen Ausführung der Titrirungen verweisen wir auf die Abhandlung. — Den Einflufs von Ammoniaksalzen, sowie der Wärme und der Verdünnung auf die Fällung des xanthogens. Kupferoxyds hat Schwarz als unwesentlich befunden.

Alwin Rümpler (1) gründet auf das Verhalten der Kupfersalze zu Jodkalium eine *volumetrische Bestimmung des Kupfers.* Zu einer Kupferlösung, welche übrigens frei von Chlormetallen sein mufs, bringt man so viel Jodkalium, dafs sich sämmtliches ausgeschiedene Jod lösen kann, setzt

(1) J. pr. Chem. CV, 193.

Kupfer. unterschwefligs. Natron bis zur Entfärbung zu, und alsdann Kupfervitriollösung und Stärkekleister bis zur Blaufärbung. Die letztere Lösung von Kupfervitriol mufs gegen das unterschwefligs. Natron gestellt sein. Verfasser führt keine Beleganalysen an.

Christomanos (1) hat die alte Methode der *Bestimmung des Silbers in silberhaltigem Blei* mittelst Abtreibens vereinfacht. Die Verbrennung geschieht bei Anwendung von circa 20 Grm. der Bleiprobe in einer Kapelle aus Knochenasche, und derart, dafs man, nach dem Erhitzen der Kapelle vermittelst eines Leuchtgasgebläses, bis zum Schmelzen der Probe Sauerstoff in leicht zu regulirendem Strome auf das geschmolzene Metall leitet. Während man den anfangs schwachen Sauerstoffstrom verstärkt, verkleinert man die Gasflamme so viel als thunlich. Das Blei verschwindet nun sehr rasch und sobald das zurückbleibende glühendrothe Tröpfchen die Gröfse eines kleinen Schrotkornes erreicht hat, unterbricht man den Sauerstoffstrom und erhitzt mit dem Gebläse derart, dafs das Silber nur von der Luft getroffen wird. Bald zeigt sich dann der Silberblick. Die Methode liefert genaue Resultate. Christomanos bemerkt zugleich, dafs Er glaube, diese Methode des Abtreibens lasse sich im Grofsen anwenden.

Silber. Stas (2) verwendet zur *Silbertitrirung* nach der Gay-Lussac'schen Methode eine Bromverbindung statt des Chlornatriums, weil die Löslichkeit des Chlorsilber in der Flüssigkeit, in welcher dasselbe gefällt wird, eine Fehlerquelle sei.

Quecksilber. Ludwig Riederer (3) hat Versuche angestellt über die Ausbreitung des *Quecksilbers im thierischen Organismus*

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 318. — (2) Compt. rend. LXVII, 1107. — (3) N. Rep. Pharm. XVII, 257; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 517.

Quecksilber.

bei Vergiftungen mit Calomel oder Sublimat, und über die Nachweisung und Bestimmung desselben. Nachdem die quecksilberhaltige organische Substanz durch chlors. Kali und Salzsäure möglichst zerstört ist, wird die Masse in einen Dialysator gebracht und so das Quecksilber von den noch vorhandenen organischen Substanzen getrennt. Durch besondere Versuche ermittelte Riederer, daſs in der Albuminverbindung des Quecksilberchlorids das letztere durch Salzsäure allein schon zum gröſsten Theil dialysirbar gemacht wird.

Bezüglich der Mittheilungen des Verfassers über die Ausbreitung des Sublimats im Organismus muſs auf die Abhandlung verwiesen werden.

Gold.

Nach C. D. Braun (1) läſst sich Gold selbst in geringen Mengen nachweisen, wenn man in eine mit überschüssigem Schwefelammonium versetzte goldhaltige Lösung ein blankes Stückchen Zink bringt, welches nach mehreren Stunden vergoldet erscheint. Es ist rathsam, den Luftzutritt zu verhindern und nur hellgelbes Schwefelammonium zu verwenden. Gröſsere Mengen von Zinn, Antimon und Arsen beeinträchtigen die Reaction. Bezüglich der Empfindlichkeit theilt Braun mit, daſs ein Tropfen einer Goldlösung (1 : 24) in 20 CC. Schwefelammonium nach 48 Stunden noch eine deutliche Reaction zeigt.

Arsen und Antimon.

C. Himmelmann (2) wendet zum Zweck der *Unterscheidung des Arsens vom Antimon* concentrirte ammoniakalisch gemachte Salmiaklösung an, welche mit einem aus gleichen Gewichtstheilen granulirten Zinks und Eisenpulvers bestehenden Gemenge gelinde erwärmt wird, und welcher Er die zu prüfende Flüssigkeit hinzufügt. Letztere muſs neutral oder alkalisch sein, sie darf wenigstens nicht so viel freie Säure enthalten, daſs das Ammoniak

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 339. — (2) Chem.-techn. Repertorium durch Zeitschr. analyt. Chem. VII, 477.

Arsen und Antimon.

übersättigt werden könnte. Das sich entwickelnde, bei Anwesenheit von Arsen Arsenwasserstoff enthaltende Gas, wird zuerst durch eine Lösung von Chlorzink-Chlorammonium und sodann in eine ammoniakalische Silberlösung geleitet, in welcher Silber niedergeschlagen wird. Antimonverbindungen liefern unter diesen Umständen kein Antimonwasserstoffgas, sondern alles Antimon schlägt sich auf dem Zink nieder.

Soll Arsen in einem Schwefelwasserstoffniederschlag nachgewiesen werden, so benutzt man dazu den ammoniakalischen Auszug desselben.

Elementaranalyse.

A. Mitscherlich (1) hat Sein Verfahren der Elementaranalyse (2) dahin vervollständigt, dafs nun neben Wasserstoff und Sauerstoff auch der Kohlenstoff in einer Operation bestimmt werden kann. Er erreicht diefs, indem Er die Verbindung mit Kaliumplatinchlorid glüht, statt Chlorgas darüber zu leiten. Man verfährt dabei folgendermafsen.

Die zu analysirende Substanz wird gewogen und in ein Porcellanrohr geschüttet, das mit etwa 8 Grm. Platin enthaltendem Kaliumplatinchlorid und Stücken von Bimsstein gefüllt ist. Die Luft wird aus dem Rohre durch einen Strom trockenen Stickstoffs verdrängt. Die bei dieser Analyse sich bildenden Producte sind Wasser, Salzsäure, Chlor und Kohlensäure, zu deren Aufnahme an der von der Substanz entferntesten Oeffnung des Porcellanrohrs die Absorptionsapparate in folgender Reihenfolge angebracht werden: ein Rohr mit wasserfreier Phosphorsäure, das unmittelbar in das Porcellanrohr eingepafst wird, dann drei

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin I, 45; Zeitschr. Chem. 1868, 384; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 272; Bull. soc. chim. [2] X, 378; Instit. 1868, 271. — (2) Jahresber. f. 1867, 855.

Elementaranalyse.

Apparate mit Lösungen von salpeters. Bleioxyd, Zinnchlorür und Kali (1).

Ist der Apparat in der beschriebenen Weise hergerichtet, so wird durch vorsichtiges Erhitzen die Zersetzung der organischen Verbindung und des Kaliumplatinchlorids bewirkt und nach der Vollendung durch Stickstoff die Zersetzungsproducte in die Absorptionsapparate getrieben. Die Gewichtszunahme der Phosphorsäureröhre ist Wasser, des Bleiapparats Salzsäure, des Zinnchlorürapparates Chlor und des Kaliapparates Kohlensäure. Letzterer wird nach der Wägung nochmals an das Porcellanrohr angefügt und nun durch Ueberleiten von Sauerstoff der noch in der Röhre befindliche Kohlenstoff verbrannt. Da sich in einzelnen Fällen Chlorkohlenstoff bildet, der sich im nicht erhitzten hinteren Theile der Röhre angesetzt hat, und welcher durch Sauerstoff nur schwer verbrannt wird, so bringt man in die Porcellanröhre eine Glasröhre mit Kupferoxyd, welches zum Glühen erhitzt wird, und über welches derselbe durch den Sauerstoff geleitet wird. Hierbei wird er vollständig verbrannt. Durch nochmalige Wägung erfährt man schliefslich die Gesammtmenge des Kohlenstoffs.

Mitscherlich ist damit beschäftigt, diese Methode dahin zu modificiren, dafs der in der Substanz etwa enthaltene Stickstoff gleichzeitig bestimmt werden kann. Schliefslich wird bemerkt, dafs Fehlerquellen bei diesem Verfahren allein in den Wägungen liegen.

Calberla (2) benutzt statt des blanken Kupfers bei der *Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper* metallisches Silber, von welchem Er durch specielle Versuche nachgewiesen hat, dafs es alles Stickoxyd zersetzt, ohne die Koh-

(1) Je nach der Natur der zu analysirenden Verbindungen bildet sich aufser den oben genannten gasförmigen Producten noch Chlorkohlenstoff und freier Kohlenstoff. — (2) J. pr. Chem. CIV, 232; Bull. soc. chim. [2] X, 382; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 83; Zeitschr. Chem. 1868, 608.

Elementaranalyse. lensäure anzugreifen. Man mufs übrigens Hellrothglühhitze anwenden.

W. F. Gintl (1) mischt schwer verbrennliche organische Substanzen mit Kupferoxyd und chroms. Kali, bringt hinter und vor diese Mischung reines Kupferoxyd in eine gewöhnliche Verbrennungsröhre und erhält nach dieser Methode genaue Resultate, indem der Kohlenstoff höchstens um 0,1 pC. zu nieder gefunden wird.

Nach Ph. Holland (2) rührt der *Fehler bei den Stickstoffbestimmungen* nach Dumas daher, dafs Luft am Kupferoxyd so fest adhärirt, dafs sie durch Kohlensäure nicht entfernt wird. Erst beim Erhitzen desselben zum Glühen entweicht die Luft.

Gleichzeitig bespricht Holland ein Verfahren zum Messen der Gase über Wasser, bezüglich dessen wir auf die Abhandlung verweisen.

Peltzer (3) macht darauf aufmerksam, dafs die Carius'sche Methode der *Halogenbestimmung* sich zur Analyse der gejodeten Paraoxybenzoësäure nicht anwenden liefs, weil hierbei stets neben Jodsilber noch ein rothes explosives Silbersalz entstand, das wahrscheinlich eine nitrirte Säure enthielt, welche selbst beim Erhitzen mit Salpetersäure und saurem chroms. Kali auf 185° während vier voller Tage nicht zerstört wurde.

Chloroform. Hager (4) hat schon früher ein Verfahren beschrieben, um *Chloroform in ätherischen Flüssigkeiten und Oelen* nachzuweisen. Er stellte sich durch Destillation der zu prüfenden Flüssigkeit mit Alkohol ein Destillat her, welches nach Behandlung mit Zink und Schwefelsäure eine Chlorreaction mit Silber zeigte. Dieses Verfahren wendet Hager nun neuerdings an, um Chloroform auch in Milch

(1) Wien. Acad. Ber. LVII (zweite Abth.), 590; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 302; Zeitschr. Chem. 1868, 729; J. pr. Chem. CV, 59. — (2) Chem. News XVIII, 1. — (3) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 301. — (4) Zeitschr. analyt. Chem. III, 385 aus Pharm. Centralh. 1864, Nr. 6; N. Jahrb. f. Pharm. XXI, 151.

Chloroform.

und Blut nachzuweisen (1). Neubauer bemerkt hierzu (2), dafs es nach Hager's früheren Untersuchungen noch fraglich bleibt, ob diese Methode auch zur quantitativen Untersuchung tauglich sei, und meint, ob nicht die von Hofmann (3) angegebene Umwandlung des Chloroforms in Blausäure durch Behandlung mit Ammoniak bei Gegenwart von Kali, ein empfindliches Reagens auf Chloroform abgeben könne.

Essigsäure.

W. A. Herb (4) hat eine Modification des Apparates von H. Fleck (5) zur *Essiggehaltsprüfung* vorgeschlagen.

Buttersäure.

Um *Buttersäure im Glycerin* nachzuweisen braucht man nach H. Perutz (6), nur concentrirtes Glycerin mit starkem Alkohol und Schwefelsäure von 60° B. zu vermischen. Es tritt sofort der Geruch nach Buttersäureäther auf. Um die Buttersäure aus dem Glycerin bei dessen Reinigung zu gewinnen, werden die für die weitere Reinigung des Glycerins unbrauchbar gewordenen Knochenkohlen oder Phosphorkohlen (siehe Perutz, die Industrie der Fette und Oele, S. 258, Berlin, Springer) mit Alkohol ausgewaschen. Die Buttersäure wird als Kalksalz aufgelöst und kann durch Oxalsäure in Freiheit gesetzt werden.

Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure.

Juette (7) benutzt die Eigenschaft der Weinsäure und Aepfelsäure, Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxydul in alkalischer Flüssigkeit in Lösung zu erhalten, zur Bestimmung sowohl der Säuren, als auch des Eisens, Aluminiums und Mangans. Die Versuche werden ausgeführt entweder für den ersten Fall, in dem man mit einer titrirten Eisenlösung prüft, wie viel derselben die fragliche

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 393 aus Pharm. Centralh. 1868, 33. — (2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 394. — (3) Jahresber. f. 1867, 362. — (4) N. Jahrb. Pharm. XXIX, 89. — (5) Jahresber. f. 1856, 754. — (6) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 258; Bull. soc. chim. [2] IX, 422. — (7) Compt. rend. LVII, 417; Bull. soc. chim. [2] X, 28; Chem. News XVIII, 63; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 413; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 489; Zeitschr. Chem. 1868, 372.

Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure.

Weinsäure im Maximum in Lösung erhalten kann, oder im zweiten Fall, wie viel Weinsäure im Minimum nöthig ist, um das fragliche Eisenoxyd u. s. w. zu lösen.

Die Resultate werden auf 1 pC. genau. Nach dieser Methode bestimmt Juette die Weinsäure im Wein.

C. T. Barfoed (1) hat über die *Nachweisung der Aepfelsäure* und deren Trennung von Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Gerbsäure, Gallussäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure, Ameisensäure, Essigsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure berichtet.

Zur Trennung der Aepfelsäure von Oxalsäure in neutraler Lösung benutzt Barfoed Chlorcalcium. Den hierauf durch Weingeist gefällten äpfels. Kalk löst Er in wenig Salpetersäure und verwandelt ihn in das Bleisalz, welches mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Die Trennung von Weinsäure enthält nichts Neues. Bei der Trennung von Citronensäure werden die Kalksalze fractionirt durch Weingeist gefällt.

Von Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure zugleich trennt Er die Aepfelsäure durch Behandeln ihrer Ammoniaksalze mit Weingeist, worin sich nur das äpfels. Ammoniak löst.

Von Gerbsäure gelingt die Trennung durch Chlorcalcium, ebenso von Gallussäure, wenn man das Filtrat des Kalkniederschlags vor dem Fällen mit Weingeist ansäuert und mit Chlorwasser erwärmt, wodurch die bräunliche Farbe zum Verschwinden gebracht wird.

Von Bernsteinsäure kann die Aepfelsäure direct durch essigs. Bleioxyd getrennt werden, oder auch durch Behandlung der Kalisalze mit Weingeist. Das bernsteins. Kali löst sich, wenigstens zum Theil, in Alkohol.

Von Benzoësäure, Essigsäure und Ameisensäure läfst sich die Aepfelsäure durch Chlorcalcium trennen, da die

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 403.

Kalksalze der drei ersten Säuren durch Weingeist nicht gefällt werden.

Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure.

Durch Kochen mit Chlorbaryum scheidet man die Aepfelsäure von Schwefelsäure und Phosphorsäure. In dem Filtrate wird durch Chlorcalcium und Weingeist diese gefällt.

Vorstehende Reactionen beziehen sich auf die Abscheidung der Aepfelsäure behufs ihrer qualitativen Nachweisung.

Th. Wimmel (1) hat das von Chapman und Smith (2) angegebene *Verhalten der Weinsäure und Citronensäure* nicht bestätigt gefunden, indem auch die Citronensäure im Stande ist, die Uebermangansäure vollständig zu reduciren, nur wirkt sie schwächer, und ist mehr von derselben nothwendig, als von Weinsäure.

Diese Verhältnisse beziehen sich übrigens nur auf die Kalisalze. Die Citronensäure an Natron gebunden wirkt dagegen doppelt so stark.

Wird nach C. D. Braun (3) zu einer Lösung von Weinsäure eine Auflösung von Kobaltihexaminchlorid gebracht, welche durch Lösen von 1 Th. Salz in 12 Th. Wasser bereitet ist, so entsteht beim allmäligen Erhitzen keine Veränderung; fügt man nun Natron- oder Kalilauge hinzu und erhitzt einige Augenblicke zum Kochen, so entweicht Ammoniak und die gelbe Flüssigkeit wird grün, nach kurzer Zeit alsdann blauviolett. Es entsteht kein Niederschlag. Dadurch unterscheidet sich die Weinsäure von Aepfelsäure, Ameisensäure, Benzoësäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Essigsäure und Oxalsäure. Braun gründet hierauf eine Methode der Nachweisung von Weinsäure.

J. Watts (4) hat die Methode der *Gerbsäurebestim-*

Gerbsäure.

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 411. — (2) Jahresber. f. 1867, 467. — (3) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 349. — (4) Pharm. J. Trans. [2] X, 228.

Gerbsäure. *mung* von Fleck (1) einer Prüfung unterworfen und einige Mittheilungen gemacht über die Ausführung des Verfahrens der Gerbsäurebestimmung mit Leim.

Bezüglich der ersten Methode hat Er gezeigt, dafs ein Unterschied besteht zwischen eisenschwärzenden und eisengrünenden Gerbsäuren, indem letztere nicht nach derselben bestimmt werden können.

Th. Salzer (2) hat vergleichende Versuche der Methoden der *Gerbsäurebestimmung* von Fr. Schulze (3), Hammer (4) und R. Wagner (5) veröffentlicht.

W. Gintl (6) hat die R. Pribram'sche Methode der *Gerbsäurebestimmung* (7) geprüft und dieselbe in Folge dessen für völlig unbrauchbar erklärt.

Chinarinde. Zu einer *Prüfung der Chinarinde* werden nach Schneider (8) 20 bis 50 Grm. mit einem Viertel ihres Gewichtes an Kalk innig gemischt und sodann dieses Gemisch mit der 10 fachen Menge heifsen Alkohols erwärmt; die Lösung wird abfiltrirt und der Rückstand mit Alkohol erschöpft. Die alkoholische Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand auf dem Wasserbad getrocknet und in essigsäurehaltigem Wasser gelöst, filtrirt, die Lösung auf ein kleines Volumen verdunstet und durch Kalkhydrat gefällt, die Fällung mit wenig Wasser gewaschen, der Rückstand getrocknet, sodann in heifsem Alkohol gelöst, die Lösung zur Trockne gebracht und dem Gewicht nach bestimmt. Dieses soll bei China regia und fusca nicht unter $^1/_2$ Grm., bei China rubra nicht unter $^3/_4$ Grm. ergeben, wenn man von China

(1) Jahresber. f. 1867, 863. — (2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 70. — (3) Jahresber. f. 1866, 820. — (4) Jahresber. f. 1860, 679. — (5) Jahresber. f. 1866, 819. — (6) Zeitschr. Chem. 1868, 144. — (7) Jahresber. f. 1866, 821. — (8) N. Rep. Pharm. XVII, 693.

regia oder China rubra 10 Grm., von China fusca 50 Grm. angewendet hat.

Cinchonin.

Hesse (1) giebt an, daſs sich das Chinidin (von Ihm Conchinin genannt) gegen Blutlaugensalz eben so verhält wie Cinchonin, welches Bill (2) glaubte mit Ferrocyankalium erkennen zu können.

Opium.

Schneider (3) hat folgende *Opiumprobe* vorgeschlagen. 10 Grm. getrocknetes und gepulvertes Opium werden in getheilten Mengen mit 150 Grm. Wasser, das mit 20 Grm. Salzsäure von 1,12 gemischt ist, ausgezogen; das nach wiederholter Extraction übrig bleibende Mark soll nicht über 4,5 Grm. wiegen. Dem salzs. Auszuge werden 20 Grm. Kochsalz zugesetzt, unter Aufrühren gelöst und dann nach 24 Stunden der übrige Niederschlag durch Filtration getrennt, das Filter mit Kochsalzlösung nachgewaschen. Die filtrirte Lösung wird mit Ammoniak bis zur Sättigung vermischt und dann mindestens 24 Stunden stehen gelassen. Die abgeschiedenen Krystalle sammelt man, löst sie nochmals in Essigsäure und fällt mit Ammoniak. Dieser Niederschlag soll wenigstens 1 Grm. wiegen.

Nach einer anderen Methode extrahirt man die gleiche Menge Opium mit 150 Grm. Wasser und kocht diese Lösung mit 10 Grm. gelöschtem Kalk. Nach dem Ansäuren mit Salzsäure versetzt man mit Ammoniak und verfährt im Uebrigen wie bei der ersten Methode.

Morphin.

Rieckher (4) hat die Methoden der *Morphinbestimmung* von Schacht (5), Hager und Duflos geprüft und noch eine neue hinzugefügt, von der Er übrigens selbst sagt, daſs ihr an Genauigkeit abgehe, was sie an Einfachheit vor den andern voraus habe, während sie

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 370. — (2) Jahresber. f. 1858, 631. — (3) N. Rep. Pharm. XVII, 692. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 492. — (5) Jahresber. f. 1863, 706.

Morphin. aufserdem schon von Duflos angewendet worden war. Morphin wird mit einer Lösung von Quecksilberjodidjodkalium titrirt.

Th. Kauzmann (1) hat in einer ausführlichen Arbeit ein wesentlich schon längst bekanntes Verfahren (2) zur *Nachweisung des Morphins in thierischen Flüssigkeiten* und Geweben beschrieben, welche Er in vielen Fällen benutzt hat. Er hat gleichzeitig die früher angegebenen Methoden der Morphinnachweisung besprochen.

Die Methode Kauzmann's beruht darauf, dafs in dem mit angesäuertem Wasser bereiteten Auszug nach Fällung mit Alkohol und Eindampfen dieser alkoholischen Flüssigkeit das Alkaloïd durch Ammoniak abgeschieden und durch Amylalkohol gelöst wird. Durch die Fröhde'sche oder Husemann'sche Reaction, die Kauzmann als die empfindlichsten bezeichnet, wird das Alkaloïd bestimmt erkannt. Kauzmann giebt bei dieser Gelegenheit an, dafs sich durch Fröhde's (3) Reagens noch 0,00005 Grm. Morphin und nach dem Verfahren von Husemann (4) noch 0,00003 Grm. erkennen lassen.

Nach der erwähnten Methode hat Kauzmann das Morphin, welches im Magen und Darminhalt, in der Leber und in den Fäces enthalten war, nachweisen und gewinnen können. Auch aus Blut läfst sich das Morphin gewinnen; nachdem man dasselbe auf dem Wasserbade eingedampft hat, wird es, wie beschrieben, untersucht.

Dragendorff, der die vorstehend erwähnten Mittheilungen über Kauzmann's Arbeit gemacht hat, beschreibt im zweiten Theil die Untersuchung der Leichentheile eines Selbstmörders, welche Er nach der citirten

(1) N. Rep. Pharm. XVII, 641, 705; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 103, 240. — (2) Jahresber. f. 1861, 866. — (3) Jahresber. f. 1866, 824. — (4) Jahresber. f. 1863, 705.

Morphin.

Vorschrift ausgeführt hat. Derselbe stellt als die wichtigsten Resultate zusammen.

1) Im Magen ist Morphin nach Einführung durch den Mund oder Oesophagus stets gefunden worden, falls nicht bereits mehrere Tage zwischen dieser Einführung und dem Tode verflossen waren. Nach subcutaner Application fand sich im Magen niemals Alkaloïd.

2) Der Darm ist für Morphin wie für andere Alkaloïde kein günstiges Untersuchungsobject.

3) Das Blut bietet in allen Fällen Morphin dar, einerlei wie die Application geschehen.

4) Durch den Harn wird unzweifelhaft eine reichliche Menge Morphin eliminirt. Dragendorff bestreitet die Gültigkeit und Brauchbarkeit der von Bouchardat und Lefort angewandten Methode der Prüfung des Harns auf Morphin.

5) Die Leber gestattet in manchen Fällen ebenfalls die Nachweisung des Alkaloïds, ebenso die Galle.

6) Das Gehirn läfst kein Morphin nachweisen.

Die Widerstandsfähigkeit des Morphins gegen den Fäulnifsprocefs ist durch diese Arbeit aufs neue bewiesen.

Die Nachweisung des Narcotins macht keine Schwierigkeit, wenn man statt des Amylalkohols überall Benzol anwendet.

Schliefslich bespricht Dragendorff noch die Arbeit von Schachtrupp (1) über die Anwendung des Amylalkohols und Benzols.

Almén (2) hat die *Reagentien auf Morphin* geprüft und Fröhde's (3) Reaction mit molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure als die Genaueste bezeichnet.

Vermischt man, nach Horsley (4), eine heifse Lö-

(1) Jahresber. f. 1867, 868. — (2) N. Jahrb. Pharm. XXX, 87. — (3) Jahresber. f. 1866, 824. — (4) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 485 aus The Toxicologists Guide p. 18 durch Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1868, 81.

Morphin. sung von *essigs. Morphin* mit wenigen Tropfen einer Lösung von salpeters. Silberoxyd, so wird das Silber reducirt und das Filtrat giebt auf Zusatz von Salpetersäure eine blutrothe Färbung. Hierdurch soll sich Morphin von jedem anderen Alkaloïd unterscheiden und noch in Mengen von $^{1}/_{200}$ Gran entdecken lassen. Versetzt man ferner, nach Horsley, eine Morphinlösung mit Ferridcyankalium, so soll die Mischung nach wenig Stunden eine kirschrothe Färbung annehmen.

Strychnin. Veratrin. P. G. A. Masing (1) hat in einer ausführlichen Abhandlung die *Nachweisung des Strychnins und Veratrins* bei Vergiftungen beschrieben. Er erhielt hierbei Resultate, welche von denen Cloëtta's (2) bedeutend abweichen. Masing kocht die zu untersuchende Substanz mit Schwefelsäure, fällt die Lösung mit Alhohol, destillirt nach 24 Stunden den Alkohol ab, schüttelt die saure Lösung mit Benzol, bis sie farblos ist, übersättigt mit Ammoniak und schüttelt nochmals mit Benzol. Nach dem Verdunsten hinterläfst dieses das Strychnin in zur Reaction mit chroms. Kali und Schwefelsäure geeigneter Form. Das Blut wird vor der Behandlung mit Schwefelsäure im Wasserbad eingetrocknet und der trockene Rückstand fein pulverisirt. Verfasser stellt als Grenze für den Eintritt der Reaction mit chroms. Kali und Schwefelsäure $^{1}/_{500}$ Gran fest. Ob die Anwesenheit anderer Alkaloïde die Strychninreaction störe oder verhindere, hat Verfasser ebenfalls untersucht.

Im zweiten Theile Seiner Abhandlung bespricht Masing in gleicher Weise das Veratrin. Zur Abscheidung desselben schlägt Er übrigens vor, die saure Flüssigkeit behufs Entfärbung mit Petroleumäther zu schütteln, weil durch Benzol etwas Veratrin aus der sauren Lösung entzogen werden kann.

(1) Russ. Zeitschr. Pharm. VII, 639. — (2) Virchow's Archiv XXXV, Heft 3.

Zur Nachweisung des Veratrins empfiehlt Masing die Trapp'sche (1) Salzsäurereaction. Für beide Alkaloïde constatirt Verfasser die Beständigkeit im thierischen Organismus.

Pikrotoxin. Nach H. Köhler (2) läfst sich die Nachweisung des *Pikrotoxins im Biere* leicht in folgender Weise ausführen. Durch Ammoniak stark alkalisch gemachtes Bier, wird mit Bleizuckerlösung in zur vollständigen Ausfällung genügender Menge versetzt und von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt. Dieser Niederschlag, der aufser Zucker, Gummiarten und Dextrin noch Farbstoffe und Extractivstoffe enthält, wird mit heifsem Alkohol eine kurze Zeit auf dem Filter ausgewaschen. Das alkoholische und das zuerst erhaltene wässerige Filtrat werden vereinigt und mit Aether geschüttelt. In der ätherischen Lösung befindet sich das Pikrotoxin, welches beim Verdunsten des Aethers durch etwas Milchsäure verunreinigt zurückbleibt. Köhler erhielt nach dieser Methode von 2 Gran Pikrotoxin in 1020 CC. Bier 1,5 Gran wieder.

Cantharidin. A. Husemann (3) bezeichnet das Verfahren von Dragendorff zur *Nachweisung des Cantharidins* als sehr gut, und nur für den Fall, dafs die das Cantharidin enthaltenden Chloroformauszüge gefärbt sind, schlägt Husemann eine kleine Abänderung vor. Das Cantharidin läfst sich durch Kali- oder Natronlauge vollständig dem Chloroform entziehen. Nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure nimmt dann Chloroform wieder alles Cantharidin auf und hinterläfst es beim Verdunsten farblos.

Mehl. Rakowitsch (4) gründet auf das Verhalten des *Mehles gegen Chloroform*, in Bezug auf das spec. Gewicht desselben und seiner etwaigen Verunreinigung, ein Verfahren zur Prüfung des Mehles.

(1) Jahresber. f. 1862, 876. — (2) N. Rep. Pharm. XVII, 213; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 80. — (3) N. Jahrb. Pharm. XXX, 1; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 106. — (4) Compt. rend. LXVI, 325.

Eben so läfst sich nach Rakowitsch der Alkoholgehalt weingeistiger Flüssigkeiten bestimmen aus dem Verhalten des Chloroforms gegen dieselben.

Spiritus. Um *Spiritus auf seine Abstammung* zu prüfen, wird folgendes Verfahren vorgeschlagen (1).

Man schüttelt denselben mit rectificirtem Aether und vermischt alsdann mit dem gleichen Volumen Wasser. Die in dem Spiritus enthaltenen Fuselöle scheiden sich im Aether gelöst ab. Nach dem Verdunsten des Aethers kann man das zurückbleibende Fuselöl am Geruch erkennen und hiermit auf die Abstammung des Spiritus schliefsen.

Zucker. A. Claus (2) hält es für das beste, bei der *Zuckerbestimmung* mit der Fehling'schen Lösung dieselbe stets frisch bereitet anzuwenden, was in der Weise geschehen kann, dafs man von einer titrirten Kupfervitriollösung, einer bestimmten Kali- und Weinsäurelösung, stets dieselben Mengen, wo möglich in demselben Gefäfs und über derselben Gasflamme zur Analyse anwendet.

Gräger (3) giebt zur Bereitung einer Kupferlösung für die *Zuckertitrirung* folgende Vorschrift. 27,712 Grm. chemisch reinen Kupfervitriols werden zu 100 CC. aufgelöst; 10 CC. dieser Flüssigkeit entsprechen 0,4 Grm. Traubenzucker. Neben dieser Lösung hat man eine zweite, die 6 pC. Aetznatron und etwa 10 pC. Seignettesalz enthält. Die Kupferlösung ist ganz unveränderlich, die andere Lösung ist es wahrscheinlich ebenfalls. Zu einer Zuckerbestimmung mifst man je nach Umständen 100, 50 oder 25 CC. der Seignettesalzlösung ab, bringt diese in eine Porcellanschale, pipettirt in die nicht erwärmte Lauge je den zehnten Theil der Kupferlösung hinzu, zertheilt den gebildeten Niederschlag in der Flüssigkeit und befördert dessen

(1) Neue Gewerbeblätter aus Kurhessen in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 88. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 115. — (3) N. Jahrb. Pharm. XXIX, 193; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 490.

Auflösung durch Erwärmen. Die Zuckerbestimmung wird dann wie gewöhnlich ausgeführt. Zucker.

Hierzu bemerkt O. Schmidt (1), dafs eine Lösung, welche Aetznatron und Seignettesalz enthält, sich beim Anfbewahren verändert.

Stahlschmidt (2) hat die Uebelstände von Gentele's Verfahren der *volumetrischen Zuckerbestimmung* (3) dadurch beseitigt, dafs Er statt der Kalilauge Barytwasser anwendete. Aufserdem ist dadurch die Methode für die Zuckerbestimmung im Wein brauchbar geworden.

Die Menge des anzuwendenden Barytwassers bestimmt man in folgender Weise. Man löst eine gewogene Menge des käuflichen Ferridcyankaliums in Wasser, fügt Traubenzucker im Ueberschufs zu, erhitzt zum Sieden und läfst aus einer Bürette so lange Barytwasser zufliefsen, bis die Flüssigkeit vollständig farblos geworden ist. Bezüglich der Details der Ausführung verweisen wir auf die Abhandlung.

E. Boivin und D. Loiseau (4) haben das Scheibler'sche Verfahren der *Aschenbestimmung des Rohzuckers* (5) einer Prüfung unterworfen und gefunden, dafs dasselbe constante Resultate liefert, wenn man die Verbrennung nur langsam bewirkt, dafs es aber bei Vernachlässigung dieser Vorsichtsmafsregel sehr unzuverlässige Zahlen geben kann.

Das Scheibler'sche Verfahren besteht darin, die Zuckerprobe mit Schwefelsäure einzuäschern und das Resultat der nachherigen Wägung um $^1/_{10}$ zu vermindern. Die Verfasser haben nun gefunden, dafs durch rasches und hohes Erhitzen leicht Verluste herbeigeführt werden,

(1) N. Jahrb. Pharm. XXIX, 270; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 291. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 141; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 330; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 493; Zeitschr. Chem. 1868, 720. — (3) Jahresber. f. 1859, 698. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 68 aus Journal des fabricants de sucre 6. Febr. 1868. — (5) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1864, S. 188; Jahresber. f. Zuckerfabrikation IV, 221; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 68, Anmerk.

welche durch ein Fortreifsen fester Substanz veranlafst sind, was bei der raschen Gasentwickelung leicht erklärlich ist.

Glycerin. Nach den Untersuchungen von Hager (1) zeigt ein mit mehr oder weniger Wasser verdünntes Glycerin nach Zusatz von molybdäns. Ammoniak und einigen Tropfen Salpetersäure beim Kochen keine Farbenreaction, enthält aber das Glycerin Zucker oder Dextrin, so färbt sich die Flüssigkeit beim Kochen blau. Zur Ausführung der Probe giebt man in einen fingerdicken Probircylinder 5 Tropfen des fraglichen Glycerins, 100 bis 200 Tropfen destillirtes Wasser, 3 bis 4 Cgrm. molybdäns. Ammoniak und 1 Tropfen reine 25 procentige Salpetersäure und kocht das Gemisch circa $1^1/_2$ Minuten. Bei der allergeringsten Spur von Zucker oder Dextrin zeigt sich eine blaue Färbung. Die angegebene Verdünnung ist namentlich wegen der Salpetersäure nothwendig, weil sich in concentrirterer Flüssigkeit durch Zersetzung des Glycerins eine Säure bildet, die der Reaction entgegen ist. Hager verwendet diese Reaction auch zur Nachweisung von Zucker in Milchzucker, und Dextrin im arabischen Gummi, da Milchzucker und Gummi eben so wenig wie Glycerin eine blaue Färbung ergeben.

Umgekehrt läfst sich, nach Hager, ein Gemisch von molybdäns. Ammoniak und Zucker oder Dextrin als Reagens auf Salpetersäure benutzen.

Indigo. G. Leuchs (2) hat zwei neue *Indigoproben* beschrieben. Beide gründen sich auf das Verhalten des Indigweifs gegen Oxydationsmittel. Nach dem ersten Verfahren mifst Leuchs das zum Verblauen des Indigweifs verbrauchte Volumen Luft. Bezüglich dessen sei auf die Abhandlung verwiesen. Bei dem zweiten Verfahren mifst Leuchs

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 267 aus Pharm. Centralh. 1868, 94. — (2) J. pr. Chem. CV, 107.

durch $^1/_{10}$ chroms. Kalilösung die durch Reduction aus Eisenalaun durch Indigweifs erhaltene Menge Eisenoxydul. Verfasser stellt fest, dafs diese reducirende Wirkung des Indigweifs auf eine angesäuerte Lösung von Eisenammoniakalaun nach äquivalenten Verhältnissen verlaufe.

Indigo.

Man verfährt folgendermafsen : Sehr fein gemahlener Indigo wird in einem Glase von bekanntem Gehalte mit Eisenvitriol und Kalkmilch so lange geschüttelt, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Nachher wird von dieser Flüssigkeit ein aliquoter Theil mit einer bestimmten Menge einer sauren Lösung von Eisenammoniakalaun zusammengebracht, und nachdem das entstandene Indigblau abfiltrirt, mit $^1/_{10}$ chroms. Kalilösung das Eisenoxydul bestimmt.

Leuchs führt eine Reihe von Beleganalysen an, welche zeigen, dafs Sein Verfahren genaue Resultate liefert.

Thierische Gewebe.

Liebreich (1) benutzt zur Erkennung der *Reaction thierischer Gewebe* Lackmus, der auf säure- und alkalifreie Thonplatten oder alkalifreie Gypsplatten mit einem Pinsel in Lösung aufgetragen wird. Bringt man auf ein solches Reagensplättchen einen Tropfen Blut, so bleiben die Blutkörperchen auf demselben zurück und die Flüssigkeit dringt in die Platte ein. Man kann dann die Blutkörperchen mit Wasser entfernen, um den farbigen Fleck sichtbar zu machen. Die Platten müssen vor der Einwirkung von Dämpfen geschützt werden, weil sie dieselben mit Leichtigkeit absorbiren.

Eiweifs.

Nach A. Froehde (2) werden die Eiweifskörper intensiv blau gefärbt, wenn man sie in festem Zustande mit

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. in Berlin I, 48; Zeitschr. Chem. 1868, 384; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 392. — (2) Ann. Chem. Pharm. CXLV, 376; Chem. Centr. 1868, 640.

Eiweifs. molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure behandelt. Unter Anderm zeigen die Schnitte von Samenkörnern, besonders der Getreidearten, sowie die Muskelfasern diese Reaction deutlich. Gewisse Reagentien verhindern die blaue Farbenerscheinung.

Haebler (1) schlägt eine Methode der *quantitativen Albuminbestimmung* im Harn vor. Neubauer (2) bemerkt hierzu, dafs dieselbe unbrauchbar sei, überdiefs auch schon vor zwei Jahren von G. Lang (Orvosi szemble 1866, p. 1 bis 17) vorgeschlagen worden sei.

Gallensäuren. Nach D. Koschlakoff und J. Bogomoloff (3) gelingt die Unterscheidung zwischen der Pettenkofer'schen *Gallensäure- und Eiweifsreaction* durch folgende Eigenschaften. Die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction zeigt andere Spectraleigenschaften als die Eiweifsreaction, indem letztere nur einen Absorptionsstreifen zwischen E und F giebt, während erstere vier Streifen zeigt. Aufserdem ist die rothe Flüssigkeit bei der Gallensäurereaction dichroïstisch, die andere nicht.

Dragendorff (4) hat das *Verhalten der Gallensäure gegen Amylalkohol* zu deren Nachweisung benutzt. Schüttelt man 25 CC. eines Harns, dem man 0,25 CC. Rindsgalle und etwas Schwefelsäure zugesetzt hat, mit Benzol, so wird nur ein Theil des Farbstoffs aufgenommen. Nach Entfernen des Benzols lassen sich durch Schütteln mit Amylalkohol die Gallensäuren aufnehmen. Es ist nun rathsam, den Auszug mit Amylalkohol durch Ammoniak zu neutralisiren. Der Verdampfungsrückstand giebt dann meistens schon ohne weitere Reinigung mit Zucker und Schwefelsäure die bekannte

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 513 aus Dissertation durch Centralbl. f. d. medic. Wissensch. 1868, 527. — (2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 514. — (3) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 514 aus Centralbl. f. d. medic. Wissensch. 1868, 529. — (4) N. Rep. Pharm. XVII, 657, Anmerkung; Zeitschr. analyt. Chem. VIII, 102.

Gallensäurereaction. Zur Entfernung etwa vorhandener grofser Mengen von Farbstoff behandelt man den Rückstand mit sehr wenig Wasser, wobei sich vorzugsweise die Gallensäuren lösen. Dragendorff hat im Harn noch 0,08 pC. Gallensäure nachweisen können.

Gallensäuren.

Nach C. Voit (1) verfährt man zur Bestimmung der Gesammtmenge des *Stickstoffs im Harn* am besten in der Weise, dafs man in einem gewogenen Porcellanschälchen, in welchem eine genügende Menge Quarzpulver ausgebreitet ist, etwa 5 CC. Harn eintrocknet und alsdann den trockenen Rückstand nach der Varrentrapp-Will'schen Methode auf seinen Stickstoff analysirt. Neubauer (2) schlägt eine Combination dieser Methode mit Seiner früher gegebenen vor (3).

Harn.

G. C. Wittstein (4) giebt an, dafs die Methode von Betz (5), den *Harnstoff im Urin* durch Versetzen desselben mit Weinsteinsäurelösung nachzuweisen, unbrauchbar sei, weil der angeblich niederfallende Harnstoff nur Weinstein sei.

Harnstoff.

Byasson (6) hat einige Bemerkungen zu Liebig's *Harnstofftitrirung* mit salpeters. Quecksilberoxyd gemacht, sowohl in Bezug auf die Bereitung der Quecksilberlösung, als auch in Bezug auf die Art der Ausführung. Erstens soll bei der Auflösung des Quecksilbers in Salpetersäure u. s. w. nicht nur Quecksilberoxyd entstehen, zweitens sei die Stärke der sauren Reaction variabel und durch diese beiden Umstände würden fehlerhafte Resultate selbst bei der Titerstellung veranlafst. Aufserdem sei die Verbindung des Harnstoffs mit Quecksilberoxyd in schwach sal-

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 398 aus Zeitschr. f. Biol. I, 115. — (2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 399 — (3) Jahresber. f. 1862, 638. — (4) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 299. — (5) Zeitschr. analyt. Chem. VI, 500. — (6) J. Pharm. [4] VIII, 265.

peters. Wasser löslich und in dieser Lösung erhalte man durch überschüssiges Kali einen gelben Niederschlag.

Harnsäure.

Alfred Vogel und Carl Schmidt (1) haben die *volumetrische Bestimmung der Harnsäure im Harn* geprüft und ähnliche Resultate erhalten wie Huppert (2).

Blut.

Blondlos (3) hat ein Verfahren beschrieben, *Blutflecken durch die Bildung von Häminkrystallen nachzuweisen.* Wenn der Flecken, um den es sich handelt, klein, aber deutlich ist, so schneidet man die betreffende Stelle heraus, oder schabt denselben mit einem Messer ab. Ist der Flecken dagegen ausgedehnt und wenig deutlich, so digerirt man den Stoff, auf welchem sich der Flecken befindet, mit Wasser und behandelt dann den Abdampfungsrückstand. Die Verdampfung mufs übrigens unter 60° C. geschehen, weil im andern Fall eine gräuliche Masse zurückbleiben würde, welche keine Krystalle zu liefern im Stande ist. Durch Behandeln der Flecken mit ammoniakalischem Alkohol läfst sich das Blut leichter lösen und aufserdem kann die Flüssigkeit bei Siedehitze eingedampft werden. Das Chlornatrium ist nothwendig zur Entstehung der Häminkrystalle, und bei alten Blutflecken ist es daher nöthig, welches zuzufügen, damit Krystalle entstehen. Chlorkalium kann das Chlornatrium ersetzen, sonst aber ist kein Chlorid tauglich. Die Metallsalze, wie Eisen-, Zink-, Kupfer- und Bleisalze verhindern die Bildung der Krystalle nicht ganz, wenn sie nicht in allzugrofser Menge vorhanden und durchaus neutral sind. Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure, verhindern die Reaction durchaus, selbst wenn sie nur in geringer Menge zugegen sind.

Auf Glas oder nicht oxydirbaren Metallen, ebenso wie auf Leinwand getrocknetes Blut giebt nach mehreren Monaten keine Krystalle mehr. Uebrigens behält solches Blut

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 516 aus Centralbl. f. d. medic. Wissensch. 1868, 385, 420. — (2) Jahresber. f. 1864, 740. — (3) J. Pharm. [4] VII, 257; Chem. Centr. 1868, 750.

etwas länger die Fähigkeit Krystalle zu liefern, als Blut das in Fäulnifs überzugehen beginnt. Blut.

W. B. Herapath (1) hat auf das von Hoppe (2) entdeckte und von Stokes (3) weiter untersuchte *Verhalten des Blutes bei spectroscopischer Untersuchung* ein Verfahren zur Nachweisung sehr kleiner Mengen Menschenblutes gegründet. Er bedient sich hierzu eines Mikrospectroscops, wie es schon Sorby (4) bei Seinen, den gleichen Gegenstand behandelnden Untersuchungen benutzt hat.

Begemann (5) hat die *Milchprüfung* mit Hülfe der Dörffel'schen Milchwage eingehend besprochen. Milch.

Fr. Mohr (6) hat die Methode der *Aichung der Literflaschen* und anderer zum Messen von Flüssigkeiten und Gasen dienenden Gefäfse eingehend besprochen und zugleich die absolute Richtigkeit der in den Pariser Archiven aufbewahrten Normalmafse als illusorisch bezeichnet. Wir verweisen auf Seine ausführliche Abhandlung bezüglich der Details Seiner Ausführung. Apparate.

Berthelot (7) hat die Anwendung geschlossener Gefäfse zur Anstellung chemischer Reactionen und die verschiedenen Bedingungen der Temperatur, Zeit, Druck u. s. w. bei solchen Versuchen besprochen.

Hugo Schiff (8) hat einen Apparat zum Auffangen und Messen des Stickstoffs bei der directen Bestimmung desselben in organischen Verbindungen beschrieben; E. Frankland (9) einen Apparat zur Analyse der-

(1) Chem. News XVII, 113, 124. — (2) Jahresber. f. 1862, 535. — (3) Jahresber. f. 1864, 651. — (4) Jahresber. f. 1865, 746. — (5) Aus Polytechn. Centralbl. in Zeitschr. analyt. Chem. VII, 146. — (6) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 285. — (7) J. Pharm. [4] VIII, 276. — (8) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 430. — (9) Chem. Soc. J. [2] VI, 109.

Apparate. jenigen Gase, welche bei Untersuchung von Wassern erhalten werden. Wir müssen auf die Abhandlung verweisen.

W. J. Russel (1) hat einen neuen Apparat zur Gasanalyse construirt, um die Nachtheile der Bunsen'schen Methode, die langsame Absorption und die zeitraubende Temperaturausgleichung, zu umgehen. Durch eine grofse Reihe von Versuchen hat Er die Brauchbarkeit Seiner Methode nachgewiesen. Wir verweisen auf die Abhandlung, da dieselbe sich nicht kurz wiedergeben läfst, ebenso auf die zweite Abhandlung über das Messen der Gase (2).

Th. Kempf (3) hat eine neue Einrichtung zum Waschen der Gase angegeben.

E. Schöne (4) hat einen neuen Apparat zur Schlämmanalyse beschrieben und vorgeschlagen, die Producte des Schlämmens nach der Geschwindigkeit des Wasserstromes, bei dem sie erhalten, zu bezeichnen, oder die diesen Geschwindigkeiten entsprechenden Grenzen anzugeben, zwischen denen die Producte ihrem hydraulischen Werthe nach liegen. Dieser hydraulische Werth ist abhängig sowohl von der Form, als auch der Gröfse und dem spec. Gewicht der Körner, und wird bedingt durch die Stromgeschwindigkeit. Um für denselben ein Mafs zu erhalten, kann man eine Normalgestalt und ein normales spec. Gewicht annehmen, für erstere die Kugel, für letzteres das des Quarzes (= 2,65).

Alex. Müller (5) beschrieb ebenfalls einen neuen Schlämmapparat. Wir verweisen in Bezug auf die Details beider Abhandlungen auf die Originale, welchen Abbildungen der Apparate beigegeben sind.

Berthelot (6) beschreibt verschiedene Apparate.

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 128. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 310. — (3) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 442. — (4) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 29. — (5) Landw. Versuchsstation. X, 25. — (6) Ann. chim. phys. [4] XIII, 135.

Einen nennt Er *charbon à gaz*, der als Leuchtgasbrenner dient und einen andern *pipette à gaz mobile.* Ferner beschreibt Er den Apparat zur Zersetzung der Ameisensäure und den für die Synthese des Acetylens.

Al. Müller (1) giebt die Abbildung und genauere Beschreibung des von Ihm früher schon erwähnten Apparates, welchen Derselbe bei der Bestimmung des Quarzes neben Silicaten durch Aufschliefsung der letzteren mittelst Phosphorsäure in Anwendung bringt (2).

J. Löwe (3) verwirft den Geifsler'schen Kaliapparat, weil in demselben eine Vermischung der in den verschiedenen Kugeln vorhandenen Kalilauge nicht vor sich gehe, wodurch veranlafst wird, dafs sich in der ersten Kugel doppelt-kohlens. Kali bildet, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit sich ausscheidend, die Zuleitungsröhre des Gases verstopfen kann; aufserdem wird die Kalilauge rascher verbraucht und sind öftere Füllungen nothwendig, als beim Liebig'schen Kaliapparat.

O. Zabel (4) hat eine Modification von Scheibler's (5) Apparat zur Hervorbringung constanter Temperaturen, welche denselben auch für Weingeistlampen anwendbar macht, beschrieben; G. Wesphal (6) einige Neuerungen an Analysenwagen; J. Dubosc und Ch. Mène (7) einen neuen Colorimeter und Berquier und Limousin (8) einen Apparat, um den Alkohol in Flüssigkeiten, namentlich im Wein, zu bestimmen.

O. Storch (9) hat einen neuen Aetherextractionsapparat construirt, der sich namentlich für quantitative Fettbestimmungen eignet. Er besteht aus einem Kolben, auf dem man luftdicht ein conisches ziemlich weites Rohr,

(1) Landw. Versuchsstation. X, 155; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 465. — (2) Jahresber. f. 1866, 764. — (3) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 224. — (4) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 289. — (5) Jahresber. f. 1867, 885. — (6) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 294. — (7) Compt. rend. LXVII, 1330. — (8) J. Pharm. [4] VII, 241. — (9) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 68; Zeitschr. Chem. 1868, 539.

Apparate. etwa einen abgesprengten Retortenhals aufsetzt. In dieses Rohr wird die zu extrahirende Substanz gebracht, nachdem man vorher eine engere Glasröhre in dieselbe eingefügt hatte. Die obere Oeffnung des Retortenhalses steht mit einem Kühlapparat in Verbindung. Das im Inneren befindliche Rohr mündet unterhalb des Retortenhalses in den Kolben und oberhalb der zu extrahirenden Substanz in den Retortenhals. Will man nun etwas extrahiren, so wird in den Kolben Aether gebracht, den man auf einem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Er destillirt durch das innere Rohr und verdichtet sich im Kühlapparat, läuft alsdann durch die Substanz zurück in den Kolben und löst hierbei das Fett auf. Wird diefs längere Zeit fortgesetzt, so erreicht man eine vollständige Extraction bei einem geringen Aufwand von Aether. Selbstverständlich läfst sich der Apparat auch zur Extraction mit Alkohol benutzen und in jeder beliebigen Gröfse ausführen.

A. Vogel (1) empfiehlt die Anwendung von Glycerinbädern zum Trocknen.

G. Gore (2) beschreibt die Herstellung von Tiegeln, Röhren u. s. w. aus Holzkohle.

Fr. Mohr beschrieb einen Apparat zur Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas (3), eine Glimmerbrille (4), einen Abzugskasten (5), einen verbesserten Gasometer (6), Landauer (7) und Leeds (8) Aspiratoren, Basset (9) einen Apparat um Flüssigkeiten bei niederen Temperaturen abdampfen zu können, Holland (10) einen Träger für Eudiometer, Brady (11) einen Filtrirapparat zum conti-

(1) N. Rep. Pharm. XVII, 277. — (2) Phil. Mag. [4] XXXVI, 234. — (3) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 179; Chem. Centr. 1868, 672; vgl. auch Brugnatelli, Jahresber. f. 1867, 894. — (4) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 180. — (5) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 181. — (6) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 182. — (7) Chem. News XVII, 140. — (8) Chem. News XVIII, 29. — (9) Chem. News XVIII, 73. — (10) Chem. News XVIII, 164. — (11) Chem. News XVIII, 206; Pharm. J. Trans. [2] X, 216.

nuirlichen Auswaschen, Dexter (1) eine Lampenvorrichtung zum Erhitzen der Tiegel.

Apparate.

Muck (2) schlägt folgende einfache Einrichtung zum Gebrauche vor. Man schiebt in röhrenförmige Ansätze eines Messingbügels vorne plattgedrückte Glasstäbe ein, und erhält dadurch eine Glaspincette.

David Forbes (3) beschreibt eine kleine Modification dieser Pincette.

(1) Chem. News XVIII, 251. — (2) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 224. — (3) Chem. News XVIII, 155.

Technische Chemie.

Ch. de Freycinet (1) erstattete weiteren Bericht über chemische Gewerbe bezüglich ihres Einflusses auf die Gesundheit (2).

Metalle, Legirungen. Allgemeines.

Um bei metallurgischen Reductionsprocessen die Menge des Stickgases, das sich im Ofen anhäuft und durch Wärmeentziehung nachtheilig wirkt, zu verringern, hat Schinz (3) vorgeschlagen, durch das Gebläse gleichzeitig Luft und erhitztes Kohlenoxyd (durch Glühen von Kalkstein mit Kohle dargestellt) in den Ofen zu leiten.

Gold.

A. Ott (4) berichtete über die in Amerika zur Entschwefelung goldhaltiger Erze üblichen Röstverfahren.

F. B. Miller (5) beschreibt ein Verfahren zur Affinirung des Goldes, welches darauf beruht, daſs Chlor in der Glühhitze nicht merklich auf Gold einwirkt, während es Silber und die anderen das Gold begleitenden Metalle in Chloride verwandelt. Das rohe Metall wird in einem mit Borax überzogenen Thontiegel unter Zusatz von etwas

(1) Ann. min. [6] XIII, 119. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1866, 833. — (3) Aus Annales du génie civil 1868, Juli, 535 in Bull. soc. chim. [2] X, 336. — (4) Dingl. pol. J. CXC, 214, 291, 388. — (5) Chem. Soc. J. [2] VI, 506; J. pr. Chem. CVI, 503; Zeitschr. Chem. 1869, 125; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 251; CXCIII, 171; Bull. soc. chim. [2] X, 319.

Borax eingeschmolzen, der Tiegel mit einem unlutirten, gut schliefsenden, in der Mitte durchlöcherten Deckel bedeckt und durch die Oeffnung eine Thonröhre eingeführt, welche mit einem Chlorentwickelungsapparat verbunden ist. Man verdrängt nun zuerst die Luft durch den Chlorstrom aus dem Apparat und leitet dann das feuchte Gas in das geschmolzene Metall ein, von welchem es ohne Spritzen unter Bildung von Chlorsilber zum gröfsten Theil absorbirt wird. Sobald eine Probe des Metalls sich rein erweist, wird der Tiegel vom Feuer entfernt, das flüssige Chlormetall vom erstarrten Gold abgegossen und das letztere zu Barren umgeschmolzen. Das Chlorsilber enthält eine kleine Menge von Gold, welches in starker Rothglühhitze theilweise, durch Schmelzen des Chlorsilbers mit wenig kohlens. Kali aber vollständig (nebst einem Theil des Silbers und einer schwammigen, aus Halbchlorsilber bestehenden Masse) abgeschieden wird und nach vorläufigem Umschmelzen mit Soda einer neuen Affiniroperation zugesetzt werden kann. — Durch besondere Versuche stellte Miller fest, 1) dafs die mit Borax getränkten Thontiegel kein geschmolzenes Chlorsilber durchdringen lassen und dafs der Zusatz von Borax die Verflüchtigung des Chlorsilbers auf ein sehr geringes Mafs beschränkt; 2) dafs Graphittiegel wegen ihrer reducirenden Wirkung zu diesem Affinirverfahren nicht anwendbar sind. Bei Seinen Versuchen, zu welchen Legirungen mit 852 bis 959 Tausendtheilen Gold angewandt und bis zu einem Gehalt von 993 bis 995 Tausendtheilen affinirt wurden und welche eben so leicht bei gröfserem als bei geringerem Silbergehalt gelangen, betrug die erforderliche Zeit nur einige Stunden. Ziemlich constant wurden etwa 8 Unzen Silber in der Stunde in Chlorsilber verwandelt, wozu die doppelte Menge des theoretisch erforderlichen Chlors nothwendig war. Der scheinbare Verlust an Gold betrug bis zu 2,9 Th. auf 10000 Th., der an Silber 3 pC. der ursprünglichen Menge; von beiden

Gold.

Metallen wurde aber in der Schlacke noch ein erheblicher Antheil (wieviel ist nicht angegeben) aufgefunden.

Scheidung des Silbers aus Werkblei.

L. Gruner (1) hat in einer Darlegung des gegenwärtigen Standpunktes der Metallurgie des Blei's über einige Modificationen des Parkes'schen Verfahrens (2) der Entsilberung mittelst Zink berichtet. Zu Braubach a. Rh. wird das geschmolzene, kupfer-, silber- und goldhaltige Blei mit $^2/_3$ pC. Zink versetzt, die Masse mechanisch durchgearbeitet und nach mehrstündiger Ruhe die gebildete Kruste abgehoben; derselbe Zusatz und die gleiche Behandlung werden dann noch zweimal wiederholt, so dafs im Ganzen 2 pC. Zink zur Anwendung kommen. Die abgehobenen Legirungen (welche nicht von gleichartiger Beschaffenheit sind, da das Zink dem Blei zuerst das Gold, hierauf das Kupfer und zuletzt das Silber entzieht) werden vereinigt, zur theilweisen Aussaigerung des Blei's (dieses ist noch silberhaltig) erwärmt und nun in einem gufseisernen Kessel bei Dunkelrothglühhitze mit Chlorblei behandelt, wodurch nach der Gleichung $PbCl + Zn = Pb + ZnCl$ alles Zink der Legirung durch Blei ersetzt wird. Die edlen Metalle bleiben nach der Cupellation der Bleilegirung zurück. — Zu La Pise in Frankreich wird das Zink in einer siebartig durchlöcherten Büchse in das geschmolzene Blei eingerührt und die wie oben erhaltene, durch Liquation angereicherte Legirung zur Verflüchtigung des Zinks geglüht und schliefslich cupellirt. Nach einem dritten, von Cordurié herrührenden, zu Havre angewandten Verfahren wird der Zinkgehalt des entsilberten Blei's und der der Zink-Blei-Silberlegirung durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf in der Glühhitze entfernt. Eisen, Zink und selbst ein Theil des Antimons werden hierdurch unter Entwickelung von Wasserstoff oxydirt, das Blei dagegen

(1) Ann. min. [6] XIII, 325. — (2) Jahresber. f. 1852, 764.

nur wenig angegriffen. Die gebildeten Oxyde werden ausgewaschen und durch Schlämmen in Zinkoxyd und (unreines) Bleioxyd geschieden. — Auch über die Anwendung dieses Entsilberungsverfahrens auf den Oberharzer Hütten liegt eine Mittheilung vor (1). Zur Entzinkung des Armblei's wird dasselbe dort auf 154 Centner mit $1^1/_2$ Centner Stafsfurter Kalisalz und $1^1/_2$ Centner schwefels. Blei versetzt, damit 24 Stunden unter Umrühren mit Holz in schwacher Glühhitze geschmolzen (wobei sich zuerst Chlorblei bildet und dieses dann das Zink in Chlorzink verwandelt) und das von der Schlacke getrennte, noch antimonhaltige Metall im Treibofen affinirt.

Scheidung des Silbers aus Werkblei.

G. H. Mann (2) beschreibt die Wiedergewinnung des Quecksilbers aus den Rückständen der amerikanischen Amalgamation.

Quecksilber.

Um Zinnstein von beigemischtem Wolfram zu scheiden, glüht R. Oxland (3) das gepochte Erz mit der zur Bildung von wolframs. Natron erforderlichen Menge von kohlens. Natron in einem Flammenofen mit eiserner Sohle in einer oxydirenden Flamme und trägt das noch heifse Product zur Auslaugung in Wasser ein. Zinns. Natron soll dabei nicht entstehen. Das kohlens. Natron kann, unter Zusatz von Kohlenstaub und bei Anwendung einer reducirenden Flamme, durch schwefels. Natron ersetzt werden; zuletzt wird dann zur Verjagung des Schwefels Oxydationsfeuer gegeben.

Zinn.

Zur Gewinnung des Wismuths wird nach Wagner (4) in Joachimsthal gegenwärtig das (3 bis 25 pC. Wismuth, $^1/_2$ bis 7 pC. Blei, $^1/_2$ bis $2^1/_2$ pC. Kobalt, $^3/_4$ bis 5 pC. Nickel, ferner Uran, Arsen, Schwefel, Eisen, Silber, Kalk,

Wismuth.

(1) Aus Berg- und hüttenmännische Zeitung 1868, Nr. 20 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 232. — (2) Aus Scientific American 1868, Juli, 20 in Dingl. pol. J. CXC, 251; Bull. soc. chim. [2] XI, 94. — (3) Chem. News XVIII, 205, 251; Dingl. pol. J. CXCII, 47; Bull. soc. chim. [2] XI, 261. — (4) Dingl. pol. J. CXC, 78.

Wismuth. Thonerde, Magnesia und Kieselsäure enthaltende) Erz im Flammenofen mit Braunkohle geröstet, das Röstproduct mit Soda, Eisendrehspänen und Quarz im Windofen eingeschmolzen, der Regulus von der Speise abgesaigert und die Blei-Wismuthlegirung abgetrieben, wobei zuerst reine, dann braune wismuthhaltige Bleiglätte und später reine Wismuthglätte gebildet wird; das rückständige reine Wismuth wird dann abgegossen. Die wismuthhaltige Glätte wird mit Eisendrehspänen und Flufsmitteln reducirt und nochmals derselben Behandlung unterworfen.

Kupfer. Ein von Henderson (1) angegebenes Verfahren zur Extraction des Kupfers aus kupferhaltigen Eisenkiesen besteht darin, die Kiese so weit zu rösten, dafs der Rückstand höchstens das $1^1/_2$ fache vom Gewicht des Kupfers an Schwefel enthält, und diesen Rückstand nun mit 10 bis 20 pC. Chlornatrium zu glühen. Ein Theil des Kupfers geht in flüchtige Verbindungen über, die in einem Condensator gesammelt werden, ein anderer in lösliche, die sich mit Wasser auslaugen lassen. — Zum Gaarmachen des Schwarzkupfers schmilzt Leclerc (2) dasselbe zuerst in einem Flammenofen unter Einspritzen von Wasser (wodurch Eisen, Blei und wenig Kupfer als Oxyde und der Schwefel als Schwefelwasserstoff abgeschieden werden) und hierauf nochmals unter Einführen eines Luftstroms.

Nickel. Zur Gewinnung des Nickels aus Rewdanskit (3) empfiehlt R. Hermann (4) das folgende Verfahren. Man erhitzt 1 Th. des fein gepulverten Minerals mit 1 Th. Schwefelsäure, die zuvor mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt wurde, bis zur beginnenden Verdampfung der Schwefelsäure, wiederholt das Erhitzen nach Zusatz von Wasser, wenn die Zersetzung noch nicht vollständig sein

(1) Aus Deutsche Industriezeitung 1868, 156 in Bull. soc. chim. [2] X, 318. — (2) Aus Annales du génie civil 1868, Juli, 536 in Dingl. pol. J. CXC, 74. — (3) Jahresber. f. 1867, 997. — (4) J. pr. Chem. CII, 408.

sollte, verdünnt dann bis zum ursprünglichen Volum, oxydirt den Eisengehalt durch eine Mischung von salpeters. Kali und Chlornatrium, digerirt zur Abscheidung des Eisenoxydes mit überschüssiger Kreide und fällt schliefslich aus dem Filtrat das Nickel durch Schwefelammonium. Das gewaschene Schwefelnickel wird dann geröstet und das Nickeloxydul mit einem Flufsmittel reducirt.

Nickel.

Eisen, Stahl.

D. Forbes (1) veröffentlichte ältere Analysen titanhaltiger norwegischer Eisenerze von der Cristinagrube auf Krageröe (I) und von der Gullaxrudgrube bei Eger (II):

	Fe	O*)	MnO	Al_2O_3	CaO	MgO	SiO_2	TiO_2	S	P	Summe
I.	42,04	16,03	0,14	2,61	2,11	1,88	19,90	15,10	0,19	—	100
II.	38,89	14,84	0,48	1,70	3,55	3,98	28,10	7,10	0,59	0,77	100

*) aus dem Verlust berechnet.

Beide Erze konnten ihrer Strengflüssigkeit wegen nur mit titanfreien Erzen gattirt eingeschmolzen werden und gaben bei Anwendung eines Zuschlags von Kalk und Quarz Roheisen mit einem geringen, wahrscheinlich nur beigemengten Titangehalt, der bei I 0,03 pC., bei dem sehr schlechten Roheisen II 0,16 pC. betrug.

Gillot (2) hat vorgeschlagen, die Hochofengichtgase (3) durch Exhaustoren in Gasometer zu leiten, um sie im Hochofen selbst als Brennstoff zu verwenden.

(1) Chem. News XVIII, 275; Chem. Centr. 1869, 560; Dingl. pol. J. CXCI, 220. — (2) Compt. rend. LXVI, 233. Durch die Benutzung dieser Gase und die verbesserte Darstellung der Holzkohle (vgl. diesen Bericht bei Brennstoffen) hofft Gillot die Gestehungskosten des Holzkohlenroheisens auf weniger als 60 Francs für die Tonne zu reduciren. — (3) G. Leuchs (J. pr. Chem. CIV, 186; Zeitschr. Chem. 1868, 605; Bull. soc. chim. [2] X, 511) hat den Flugstaub einiger Hochöfen (welcher sich in den zur Ableitung der Gichtgase angebrachten Röhren ansammelt) untersucht und in demselben aufser Sand, Metalloxyden und in Wasser löslichen Salzen auch Jod (in 1000 Th. Staub 0,034 bis 0,146 Th.) aufgefunden. Die löslichen Salze des Staubes der Rosenberger Hütte (bei Sulzbach) bestanden in 100 Th. aus

CaCl	KCl	NH_4Cl	MgCl	NaCl	FeJ	ZnO, SO_3	Summe
51,4	26,9	17,7	1,5	0,5	1,09	Spur	99,09.

Eisen, Stahl.

Versuche von H. Caron (1) haben dargethan, daſs phosphorhaltigen Eisenerzen durch Einschmelzen mit Fluorcalcium und Kalk ein Theil der Phosphorsäure entzogen werden kann. Eine Mischung von phosphors. Kalk und Fluorcalcium giebt im Graphittiegel bei Stahlschmelzhitze eine homogene Masse, ohne merklich auf die Kohle einzuwirken. Eine in passenden Verhältnissen bereitete Mischung von phosphors. Eisenoxyd, Kalk und Fluſsspath liefert durch Glühen im Kohlentiegel einen dehnbaren, nur wenig Phosphor enthaltenden Regulus, während phosphors. Kalk in die Schlacke geht. Ersetzt man das Fluorcalcium durch Kieselsäure, so bildet sich Phosphoreisen und kiesels. Kalk. Dieſs beweist, daſs phosphors. Kalk von Fluorcalcium gelöst wird und in diesem Zustande vor der Einwirkung der Kohle geschützt ist. Bei der Reduction phosphorsäurehaltiger Eisenerze mit einem Zuschlage von Fluorcalcium (statt der Kieselsäure) und Kalk wird der Phosphorgehalt des Eisens demnach zwar verringert; doch ist die Wirkung des Fluorcalciums um so schwächer, je weniger Phosphorsäure das Erz enthält. — Schwefels. und arsens. Salze, sowie Thonerde und ähnliche Substanzen werden durch Fluorcalcium ebenfalls unzersetzt gelöst und in die Schlacke übergeführt.

Richardson schmilzt nach Berichten von V. Day (2) das zu puddelnde Roheisen im Ofen ein und leitet in das geschmolzene Metall mittelst eines hohlen eisernen Rührers einen Strom Gebläseluft von 5 bis 6 Pfund Pressung auf den Quadratzoll. Sobald die Masse teigig geworden ist, wird sie in gewöhnlicher Weise bearbeitet und die Luppen

(1) Compt. rend. LXVI, 744; Instit. 1868, 123; Bull. soc. chim. [2] X, 505; Zeitschr. Chem. 1868, 414; Chem. Centr. 1868, 685; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 472. — (2) Aus Practical Mechanic's Journal 1867, August, 137, November, 229, December, 271; 1868, Februar, 330, September, 178 in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 283; CLXXXVIII, 41; CXC, 211.

„zur Schmelzung und Aussaigerung der Phosphorverbindungen“ noch einige Zeit im Ofen gelassen. J. Hargreaves (1) behandelt das Roheisen zur Umwandlung in Stabeisen oder Stahl mit salpeters. Natron und Eisenoxyd oder Braunstein. Der innig gemischte Zuschlag wird befeuchtet auf dem Thonboden des Schmelzgefäſses festgestampft, durch gelindes Erwärmen getrocknet und nun das geschmolzene Roheisen eingegossen, worauf die Einwirkung sogleich unter Aufkochen beginnt und eine schaumige, aus Eisenoxyd und Natronsalzen bestehende Schlacke (2) an die Oberfläche des Metalls steigt; mit dem Aufhören der Gasentwickelung ist die Reaction beendet. Für Stahl besteht nach diesem patentirten Verfahren der Zuschlag aus 9 Pfund salpeters. Natron und 5 Pfund Braunstein auf 1 engl. Centner Roheisen; für Stabeisen aus 12 Pfund salpeters. Natron und 18 Pfund Eisenoxyd. Heaton (3) verfährt in ganz ähnlicher Weise. Das durch Aufgieſsen des geschmolzenen Roheisens auf das salpeters. Natron (dieses ist mit einer durchlöcherten guſseisernen Platte bedeckt) erhaltene teigige, vollkommen schweiſsbare und als gutes Schmiedeeisen verwendbare Metall (den sogenannten rohen Stahl) schmilzt Derselbe zur Umwandlung in Stahl in Thontiegeln mit $2^1/_2$ bis 3 pC. Spiegeleisen, oder der äquivalenten Menge von Braunstein und etwas Holzkohle ein. — Allen Miller (4), der über Heaton's patentirtes Verfahren berichtet hat, fand für das angewandte Roheisen A, den „rohen Stahl“ B und das ausgewalzte stahlige Eisen C die folgende procentische Zusammensetzung:

Eisen, Stahl.

(1) Aus Mechanic's Magazine 1868, 30 in Chem. News XVII, 20; Dingl. pol. J. CLXXXVII, 480, 486; Bull. soc. chim. [2] IX, 342. — (2) Diese Schlacke sucht Hargreaves (aus Mechanic's Magazine 1868, März, 186 in Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 192) zur Glasfabrikation oder (durch Auslaugen) zur Gewinnung von Natronsalzen zu verwenden. — (3) Aus Engineer 1868, October, 307 in Dingl. pol. J. CXC, 465. — (4) Ebendaselbst. Vgl. ferner Dingl. pol. J. CXCI, 144.

	C	Si *)	S	P	As	Mn	Ca	Na	Fe **)
A	2,880	2,950	0,113	1,455	0,041	0,318	—	—	92,293
B	1,800	0,266	0,018	0,298	0,039	0,090	0,319	0,144	97,026
C	0,993	0,149	Spur	0,292	0,024	0,088	0,310	Spur	98,144

*) Mit wenig Titan. **) Aus der Differenz berechnet.

Eisen, Stahl.

Ein mit den vorherstehenden ganz übereinstimmendes Raffinirverfahren wurde später, für die Anwendung eines birnförmigen Schmelzgefäfses, auch H. Bessemer (1) patentirt.

C. W. Siemens (2) beschrieb ein Puddelverfahren, bei welchem der Ofen durch das Generatorgasgebläse erhitzt wird; Henderson Ross (3) einen Puddelofen mit Wasserkühlung.

Nach J. F. Bennett (4) läfst sich dem nach dem Bessemer'schen Verfahren (5) raffinirten Eisen (dem sogenannten Bessemermetall) der Phosphor- und Schwefelgehalt auf die Weise entziehen, dafs man in das flüssige entkohlte Metall nach Abstellung des Luftgebläses etwa $^1/_2$ Minute lang einen Strom von Kohlensäure einprefst (wodurch die Temperatur der Masse erheblich sinkt) und dann nochmals das Luftgebläse etwa 15 Minuten lang wirken läfst. Der Schwefel soll hierbei durch die Kohlensäure zu schwefliger Säure, der Phosphor zu verschiedenen Producten oxydirt und die ausgeschiedene Kohle durch das Luftgebläse wieder verbrannt werden. — E. de Billy (6) berichtete über die Entwickelung des Bessemer'schen Raffinirverfahrens und die gegenwärtige Ausdehnung der Anwendung desselben in verschiedenen Ländern.

(1) Aus Practical Mechanic's Journal 1868, August, 143 in Dingl. pol. J. CXC, 32. — (2) Aus Engineer 1868, 157 in Dingl. pol. J. CXC, 208. — (3) Aus Practical Mechanic's Journal 1868, August, 147 in Dingl. pol. J. CXC, 102. — (4) Aus Scientific American 1868, 243 in Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 479. — (5) Jahresber. f. 1856, 785. — (6) Ann. min. [6] XIV, 17.

Eisen, Stahl.

Ueber E. Martin's Verfahren (1) zur Darstellung von Gufsstahl (Zusammenschmelzen von Roheisen und Stabeisen unter Zusatz oxydirender Zuschläge auf der Sohle eines Flammenofens, der durch einen Siemens'schen Regenerator erhitzt wird) wurden Mittheilungen gemacht von H. Matthieu (2), P. v. Tunner (3), F. Kohn (4), F. Kupelwieser (5) und V. Day (6). C. Schinz (7) findet den Siemens'schen Gasofen zu dieser Anwendung unvortheilhaft (8). J. Gjers (9) beschrieb ein ähnliches Verfahren zur Fabrikation von Gufsstahl und homogenem Stabeisen; C. W. Siemens (10) ein solches zur Erzeugung von Gufsstahl durch Einschmelzen von Eisenerzen (Rotheisenstein und Spatheisen) mit Kohle im Generatorgasgebläse, Zusatz von Roheisen oder oxydirenden Agentien, je nachdem die Beschaffenheit des erhaltenen Metalls diefs erfordert, und schliefslich von 5 bis 8 pC. manganreichem Spiegeleisen. A. Galy-Cazalat (11) machte Mittheilung über die Verdichtung von Gufsstahl (-Kanonen) durch Einwirkung eines starken Drucks auf das geschmolzene Metall.

Aluminium.

Nach Rammelsberg (12) kann das aus Kryolith

(1) Jahresber. f. 1865, 764. — (2) Aus Armengand's Génie industriel 1868, Februar, 71 in Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 46. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 49. — (4) Aus Practical Mechanic's Journal 1868, October, 217 in Dingl. pol. J. CXC, 445. — (5) Aus österr. Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen Nr. 26 in Dingl. pol. J. CXC, 104. — (6) Aus Practical Mechanic's Journal 1867, November, 235 in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 226. Auch über Bérard's Verfahren (Jahresber. f. 1865, 764) hat V. Day hier einige Angaben gemacht. — (7) Dingl. pol. J. CXC, 455. — (8) Einen besonderen Ofen zum Schmelzen von Gufsstahl (aus Roheisen und Stabeisen) beschrieb F. Ellershausen, aus Practical Mechanic's Journal 1868, October, 206 in Dingl. pol. J. CXC, 392. — (9) Aus Mechanic's Magazine 1868, August, 129 in Dingl. pol. J. CXC, 110. — (10) Chem. Soc. J. [2] VI, 279; aus Engineer 1868, Juli, 30 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 227. — (11) Compt. rend. LXVI, 489. — (12) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 222; Dingl. pol. J. CXCI, 58.

Aluminium. mittelst Natrium im Porcellantiegel dargestellte Aluminium bis über 13 pC. Silicium enthalten, von welchem ein Theil bei der Auflösung in Salzsäure als Siliciumwasserstoff entweicht und ein anderer in Lösung geht, der bei weitem gröfsere aber als schwarzes Pulver im Rückstand bleibt. Beispielsweise betrug bei einem Versuch das Silicium:

im Rückstand	in der Lösung	im entweichenden Gas
9,55	0,17	0,74 pC.

Gleichwohl zeigt solches Aluminium rein silberweifse Schnitt- und Bruchflächen. Rammelsberg nimmt an, dafs sich das Silicium gegen Aluminium ähnlich wie Kohlenstoff gegen Roheisen verhält und dafs nur der in Lösung gehende oder als Siliciumwasserstoff entweichende Theil desselben verbunden, der sich abscheidende aber blofs beigemengt war.

Silbermünzen. Nach A. D. van Riemsdyk (1) ist die äufserste Schicht der Silbermünzen etwas ärmer an Silber als der Kern oder die Münze im Ganzen genommen. Nach Versuchen, die Er über den Grund dieser Erscheinung angestellt hat, beruht dieselbe auf einem Gehalt an Sauerstoff, der während des öfteren zum Laminiren nothwendigen Anwärmens der Silberzaine aufgenommen wird und zum Theil im Silber gelöst, zum Theil in der Form von Kupferoxyd vorhanden sein kann. Findet das Weifssieden durch längeres Erhitzen der Münzstücke in verdünnter Schwefelsäure statt, so wird das Kupferoxyd ziemlich vollständig gelöst; wird es durch Ablöschen der glühenden Stücke in kalter verdünnter Schwefelsäure bewerkstelligt, so bleibt ein erheblicher Antheil des Kupferoxyds zurück. Münzen, die nach dem ersten Verfahren behandelt sind, enthalten daher nur wenig, zum gröfsten Theil im Silber gelösten Sauerstoff (0,06 bis höchstens 0,3 pro mille), solche die nach dem zweiten behandelt wurden, über 0,3 bis 0,7 pro mille, entsprechend 1,4 bis 3,4 pro mille Kupferoxyd. Die

(1) Arch. néerlandaises des sciences exactes et naturelles III, 347.

letzteren färben sich beim Betupfen mit kalter Salpetersäure durch Bloſslegung des Kupferoxyds schwarz, die ersteren nicht. Durch Glühen in Kohlenpulver, sowie im Wasserstoffstrom geben sie diesen Sauerstoff ab. In den meisten Silbermünzen fand Riemsdyk auch Spuren von Schwefel, welcher durch Glühen im Wasserstoffstrom entweicht, aber kein Chlor. — Derselbe bespricht ferner die muthmaſsliche Quelle der Silberverluste in den Münzstätten. Die Verflüchtigung des Silbers und der Kupfersilberlegirung erfolgt erst bei Temperaturen (über 1330°), welche bei der Herstellung der Münzen nicht erreicht werden.

Silbermünzen.

F. A. Abel (1) untersuchte die Legirung einer der groſsen unter Mahomet II. (1464) gegossenen Kanonen. Dieselbe (2) besteht aus zwei zusammengeschraubten Guſsstücken, hat im Ganzen ein Gewicht von über 374 Centnern und ist oberflächlich stark oxydirt. Der Guſs ist ungleichförmig und theilweise porös. Die Analyse ergab für verschiedene Portionen vom unteren Ende der Guſsstücke (I), vom oberen Ende eines Guſsstücks (II), von der Mündung (III) :

Kupferlegirungen.

	I			II			III
	a	b	c	d	e	f	g
Cu	92,00	89,58	91,22	90,57	93,70	94,22	95,20
Sn	7,95	10,15	8,49	9,75	6,23	5,60	4,71.

Eine dem Gold in Farbe und Dehnbarkeit ähnliche, als „künstliches Gold" in den Handel gebrachte Legirung (3) besteht aus 100 Th. Kupfer und 17 Th. Zinn.

(1) Chem. News XVIII, 111; Bull. soc. chim. [2] XI, 183. — (2) Bisher in einem der Dardanellenschlösser aufgestellt, kam sie durch Geschenk des Sultans in den Besitz der brittischen Regierung. Sie trägt die Inschriften : 1) Hilf, Gott, dem Sultan Mahomet Khan, Sohn von Murat. 2) Gegossen von Minver Ali, im Monat Rejeb. 3) Im Jahre 868. — (3) Aus Engineer in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 432. Zur Darstellung derselben werden 100 Th. Kupfer im Tiegel geschmolzen, hierauf nach und nach eine Mischung von 6 Th. Magnesia, 9 Th. Wein-

Kupferlegirungen.

E. Reichardt (1) fand die Bronze einer von P. Vischer gegossenen Bildsäule, vom spec. Gew. 8,47, bestehend aus :

Cu	Zn	Pb	Fe	Ni	Mn	Summe
80,069	16,609	1,141	0,978	0,334	0,151	99,60.

M. Hebberling (2) analysirte die Legirung der (geprägten) bayerischen Felddienstzeichen vom Jahre 1866 (I) und eine zu derselben Anwendung ihrer Sprödigkeit wegen unbrauchbar gefundene Legirung (II) mit folgendem Resultat :

	Cu	Zn	Pb	Sn	Summe
I	84,16	10,59	2,56	2,65	99,96
II	80,07	14,45	2,49	2,88	99,89.

Um die Veränderungen vorher zu bestimmen, welche die Metallbeschläge der Seeschiffe im Meerwasser erfahren, taucht A. Bobierre (3) eine Platte der zu prüfenden Legirung als positiven Pol eines constanten galvanischen Elementes und ein Kupferblech als negativen Pol in eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd. Nach etwa 12 Stundvn zeigt sich die Legirung in ganz ähnlicher Weise corrodirt (gleichförmig abgenutzt oder löcherig zerfressen, je nachdem sie homogen ist oder nicht), wie nach langem Contact mit Meerwasser. Deutlicher tritt die Erscheinung hervor, wenn man über das aus dem Bad genommene, abgebürstete und gewaschene Metall einige Secunden Salpetersäure fließen läßt und dann wieder sorgfältig abwascht.

Amalgamirung des Eisens.

Nach H. Reinsch (4) gelingt die Amalgamirung des

stein, 3,6 Th. Salmiak und 1,6 Th. Aetzkalk und zuletzt das Zinn eingetragen. — (1) Arch. Pharm. [2] CXXXV, 14; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 138; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 243. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 439. — (3) Compt. rend. LXVI, 803; Ann. chim. phys. [4] XV, 131; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 225. — (4) N. Jahrb. Pharm. XXX, 213; Chem. Centr. 1869, 719; Bull. soc. chim. [2] XII, 163.

Eisens leicht, wenn man das mit Salpetersäure gereinigte Metall zuerst in eine verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Lösung von Kupfervitriol und hierauf, nach dem Abreiben des Kupferüberzuges und Waschen, in angesäuerte Quecksilberchloridlösung taucht. Die gut haftende Quecksilberschichte wird mit Ammoniakflüssigkeit gewaschen.

Metallüberzüge.

Zur matten Vergoldung, die galvanisch nicht erhalten werden kann, überzieht Masselotte (1) die bereits galvanisch vergoldeten Gegenstände galvanisch mit einem Goldamalgam (mittelst einer Lösung von Cyangold und Cyanquecksilber in Cyankalium), glüht sie aus und unterwirft sie dann dem gewöhnlichen, bei der Quecksilbervergoldung üblichen Mattirungsverfahren.

W. Grüne (2) beschrieb ein Verfahren, nach welchem sich die photographisch erzeugten Silberbilder auf beliebige Gegenstände übertragen lassen. Er machte ferner Mittheilung darüber, wie das Silber solcher Bilder (indem man dieselben mit Metallchloriden behandelt) ohne Schädigung der Zeichnung durch andere Metalle ersetzt werden kann und zu welchen technischen Anwendungen sich dieses Verhalten eignet.

C. Stölzel (3) und P. Weiskopf (4) gaben Vor-

(1) Nach einem Bericht von Barral aus Bull. de la soc. d'encouragement 1868, März, 129 in Bull. soc. chim. [2] X, 166; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 64. — Nach einem Berichte von Debray (aus Bull. de la soc. d'encouragement, April 1868, 201 in Bull. soc. chim. [2] X, 261; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 419; CLXXXIX, 314) giebt Hélouis dem galvanisch zu vergoldenden Kupferdraht, um ihn haltbarer zu machen, eine dünnen Ueberzug von Platin. Ein Kupferstab wird zu diesem Zweck gewaltsam in einen erhitzten Platinring eingetrieben und das Ganze nach dem Erkalten ausgezogen. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 54; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 233. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 339; Bull. soc. chim. [2] X, 319. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 130; Bull. soc. chim. [2] XI, 426. Den verkupferten Gegenständen läßt sich nach Weiskopf durch Betupfen mit einer Lösung von 4 Th. Salmiak, 1 Th. Oxalsäure und 1 Th. Essigsäure in 30 Th. Wasser das Ansehen antiker Bronze geben.

Metallüberzüge.

schriften zum Verkupfern von Gufseisen, Stahl und Stabeisen; R. Böttger (1) eine solche, um Zinkblech für Bedachung mit einem schützenden schwarzen Kupferüberzug zu versehen.

Zur Verzinnung von Kupfer und Messing wendet Hiller (2) eine alkalische Lösung von Zinnoxydul an (1 Th. Zinnsalz, 2 Th. Kalihydrat, in wenig Wasser gelöst und 10 Th. Wasser), in welche eine durchlöcherte Zinnplatte eingelegt wird (3). C. Stölzel (4) beschrieb ein Verfahren zum Körnigbeizen des Messingblechs und R. Böttger (5) ein solches zum Bronciren. Ueber die Erzeugung dauerhafter farbiger und glänzender Ueberzüge auf Metallen berichtete C. Puscher (6).

Galvanoplastik.

Nach E. Klein (7) ist es für die Erzeugung gleichförmiger und dichter galvanischer Eisenniederschläge wesentlich, die Bildung von freier Säure im Bade zu vermeiden, die bei Anwendung eines Eisenbleches als Anode nach einiger Zeit immer auftritt. Klein benutzt als Bäder concentrirte möglichst neutrale Lösungen von schwefels. Eisenoxydulammoniak, oder Mischungen äquivalenter Mengen von

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 424; J. pr. Chem. CVII, 46. — (2) Dingl. pol. J. CXC, 494; Bull. soc. chim. [2] XII, 77. — (3) J. D. Grüneberg und S. H. Gilbert (aus Scientific American, Mai 1868, 289 in Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 482) bewerkstelligen die Verzinnung von Eisen, Kupfer und Zink durch dünne Folie von Zinn oder Zinnlegirungen, die auf das Metallblech aufgeprefst wird. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 411. — (5) J. pr. Chem. CVII, 49. Die Gegenstände werden mit Wasserglaslösung bestrichen und dann mit Bronzepulver bestäubt. — (6) Dingl. pol. J. CXC, 421; Bull. soc. chim. [2] XII, 69. Die erwärmten Metalle werden in eine zum Sieden erhitzte Lösung getaucht, welche durch Mischen von 45 Grm. unterschwefligs. Natron, gelöst in 1 Pfund Wasser und 15 Grm. essigs. Bleioxyd oder -Kupferoxyd, ebenfalls in 1 Pfund Wasser gelöst, erhalten wird. Die erzeugten Farben sind nach der Dauer des Contactes (der Dicke der Schicht von Schwefelblei oder Schwefelkupfer) verschieden. — (7) Aus Bull. de la soc. d'encouragement 1868, Mai, 286 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 483; Instit. 1869, 93; Bull. soc. chim. [2] XI, 428.

schwefels. Eisenoxydul und schwefels. Ammoniak (oder Chlorammonium), in welche ein mit Kupfer verbundenes Eisenblech von etwa der achtfachen Gröfse der Kupferkathode als Anode eingetaucht wird. Er erhielt so, bei Anwendung eines durch vier Meidinger'sche Elemente gelieferten, zuerst stärkeren, dann schwächeren Stromes dichte gleichförmige mattgraue, der Kathode vollkommen adhärirende Niederschläge, welche aus dem Bade genommen die Härte des Stahls haben und sehr spröde sind, durch Erhitzen zum Dunkelrothglühen aber weicher werden und nach stärkerem Erhitzen sich wie weicher Stahl strecken und graviren lassen. — Nach Beobachtungen von H. Jacobi (1) wird derselbe Erfolg auch erreicht, wenn man die Eisenanode statt mit Kupfer, mit Retortenkohle verbindet. F. Varrentrapp (2), welcher die bei der galvanischen Fällung des Eisens zu beachtenden Cautelen ausführlich beschreibt, setzt das als Anode dienende Eisenblech mit einer ebenfalls in das Bad eingetauchten Rolle von Eisendraht in leitende Verbindung. Eine Lösung von 4 Th. schwefels. Eisenoxydul, 3 Th. Salmiak und 30 Th. Wasser fand Er als Bad zweckmäfsig; ohne Zusatz von Salmiak erfolgt die Fällung zwar ebenfalls, aber langsamer. Das galvanisch gefällte Eisen schliefst sich genau den feinsten Schraffirungen der Matrize an. Dünne Ueberzüge, wie die der verstäblten Platten für Kupferdruck, bleiben auch auf der Rückseite spiegelud; bei gröfserer Dicke werden sie matt und seideglänzend. Rein gewaschen und in der Wärme getrocknet erhält sich der galvanische Eisenniederschlag unverändert; durch Säuren wird er in der Kälte nur sehr langsam angegriffen. — Stammer (3) hat

(1) Aus Bull. de la soc. d'encouragement 1868, Mai, 286 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 480; Instit. 1869, 98; N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 41. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 152; Zeitschr. Chem. 1868, 738. — (3) Dingl. pol. J. CXC, 116, 256.

ältere Versuche über die galvanische Fällung des reinen Eisens beschrieben (1).

Metalloïde, Säuren, Alkalien, Salze.

Sauerstoff.

Montmagnon und De Laire (2) haben auf die ungleiche Absorbirbarkeit des Sauerstoffs und Stickstoffs durch Salzlösungen (von phosphors. oder kohlens. Natron), Blut und besonders durch frisch geglühte Holzkohle ein (patentirtes) Verfahren zur Gewinnung des Sauerstoffs gegründet. 100 Liter Holzkohle nehmen 925 Liter Sauerstoff und 705 Liter Stickstoff auf, wovon sie mit Wasser benetzt 350 Liter Sauerstoff und 650 Liter Stickstoff abgeben, so dafs 575 Liter Sauerstoff und 55 Liter Stickstoff zurückbleiben, die mittelst der Luftpumpe extrahirt werden können. Durch Wiederholung derselben Behandlung mit diesem Gasgemenge gelingt es, den Sauerstoff nahezu rein zu erhalten.

Wasserstoff.

Tessié du Mothay und Maréchal (3) erhitzen zur technischen Darstellung des Wasserstoffs ein Gemenge von Alkalihydrat (oder das Hydrat einer alkalischen Erde) und Kohle zum Rothglühen und leiten die entwickelte Mischung von Wasserstoff und Kohlensäure zur Absorption der letzteren über ein geeignetes kohlens. Salz. Zu demselben Zweck schlagen Sie ferner vor, die Dämpfe von Kohlenwasserstoffen über rothglühenden Kalk zu leiten.

(1) Zu gröfseren Formen für galvanoplastische Abdrücke wendet Knefs (aus deutsche Industriezeitung 1868, 8 in Bull. soc. chim. [2] IX, 416) eine aus 6 Th. weifsem Wachs, 2 Th. Asphalt, 2 Th. Stearin und 1 Th. Talg zusammengeschmolzene, mit etwas feinpulverigem Gyps versetzte und mit Kienrufs geschwärzte Mischung an, die im halb erkalteten Zustande auf das mit Oel eingeriebene Modell aufgegossen wird. — (2) Bull. soc. chim. [2] XI, 261. — (3) Bull. soc. chim. [2] IX, 334.

Die mehrfach beschriebene Zersetzung von Wasserdampf durch Kohle (1) ist nach Denselben wegen des enormen Aufwandes an Brennmaterial und der raschen Zerstörung der Retorten als technische Methode nicht geeignet.

Phosphor.

Aubertin und Boblique (2) wurde die Fabrikation des Phosphors durch heftiges Glühen von phosphors. Kalk (Apatit, gebrannte Knochen) mit $^1/_4$ Kohle und 2 Th. Kieselsäure patentirt (3).

Schwefel-Gewinnung aus Sodarückständen.

Rosenstiehl (4) und E. Kopp (5) haben, der Letztere im Anschluſs an Seine frühere Mittheilung (6), eingehende Beschreibungen des verbesserten Verfahrens gegeben, nach welchem gegenwärtig zu Dieuze die Sodarückstände und die Rückstände von der Chlorbereitung verarbeitet werden. Das Eigenthümliche desselben besteht darin, die Oxydation der Sodarückstände an der Luft durch Zusatz von Schwefeleisen oder Schwefelmangan zu beschleunigen, dieselbe in zwei Phasen erfolgen zu lassen und den Schwefelgehalt der gebildeten löslichen Producte mittelst der Manganlösung abzuscheiden. Die Ausführung geschieht in folgender Weise. 1) Ein bestimmter Theil der aus den Auslaugekästen kommenden Sodarückstände wird in einem Bassin mit so viel von der neutralisirten Lösung der Chlorrückstände (s. u.) gemicht, daſs der ganze Eisen- und ein kleiner Theil des Mangangehaltes derselben gefällt wird. Man läſst die reine Manganlösung abflieſsen, mischt den mit den Schwefelmetallen imprägnirten Rückstand mit dem übrigen und setzt die Mischung in prismatischen Haufen der Luft aus. Die erste, nach einigen Tagen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1867, 900. — (2) Bull. soc. chim. [2] IX, 335. — (3) Vgl. Wöhler's Beobachtungen über diese Zersetzung in L. Gmelin's Handbuch, 4. Aufl., I, 556. — (4) Bull. soc. chim. [2] IX, 339; Dingl. pol. J. CXCI, 464. — (5) In Seiner Schrift : La dénaturation et l'utilisation des résidus de la fabrication de la soude et du chlorure de chaux. Paris 1868. — Vgl. ferner über denselben Gegenstand Dingl. pol. J. CXCI, 304. — (6) Jahresber. f. 1865, 779.

Schwefel. Gewinnung aus Sodarückständen.

vorgenommene Auslaugung liefert eine dunkelgelbe, hauptsächlich Mehrfach-Schwefelcalcium enthaltende Flüssigkeit; bei der zweiten, die nach einem gleichen Zeitintervall erfolgt, geht vorwiegend unterschwefligs. Kalk in Lösung; der unlösliche Antheil besteht aus Kalk, schwefels. Kalk und Metalloxyden. — 2) Die von der Chlorbereitung stammende saure Manganlösung wird mit einer Mischung dieser beiden Auslaugeflüssigkeiten versetzt, in einem solchen Verhältniſs, daſs die Lösung des unterschwefligs. Kalks vorwiegt und daher kein Schwefelwasserstoff frei wird, und so lange, bis der abgeschiedene Schwefel sich durch Beimischung von Schwefeleisen graulich färbt; der gefällte Schwefel wird dann gesammelt, gewaschen und ausgepreſst. — 3) Aus der neutralisirten Manganlösung wird der Eisengehalt nach 1) abgeschieden und die eisenfreie Flüssigkeit dann mit der gelben Lauge gefällt. Der aus etwa 55 pC. Schwefelmangan und 40 pC. Schwefel bestehende Niederschlag wird von der nicht weiter verwendbaren Flüssigkeit getrennt, gewaschen, auf heiſsen Platten getrocknet und zur Erzeugung von schwefliger Säure verbrannt. Für den hierbei bleibenden Rückstand, der durchschnittlich 44,5 pC. schwefels. Manganoxydul, 18,9 pC. Mangansuperoxyd und 36,6 pC. Manganoxydul enthält, giebt Kopp verschiedene Verwendungen an. Derselbe empfiehlt ferner, die gelbe Lauge der Sodarückstände zur Absorption der letzten Antheile von Salzsäure, welche bei der Darstellung des Sulfates der Condensation entgangen sind, zu benutzen. Bezüglich der von Ihm für den Verlauf des Oxydationsprocesses gegebenen Gleichungen (nach welchen auch ein Calciumoxysulfuret entstehen soll) verweisen wir auf die Abhandlung.

Ein anderes, von M. Schaffner (1) beschriebenes

(1) Aus Abhandlungen der physikalisch-medicinischen Gesellschaft zu Würzburg in J. pr. Chem. CVI, 82; Zeitschr. Chem. 1869, 566; Chem. Centr. 1869, 491; Dingl. pol. J. CXCII, 308.

Schwefel-Gewinnung aus Sodarückständen.

Verfahren kommt gegenwärtig in deutschen Fabriken zur Anwendung. Die Sodarückstände werden zuerst in Haufen an der Luft oxydirt, bis sie im Innern gelbgrün geworden sind (hierzu werden einige Wochen erfordert), dann zerkleinert, mit Wasser ausgelaugt und in den Auslaugegefäfsen selbst durch die nicht zu heifsen Gase eines Kamins, die mittelst eines Ventilators eingetrieben werden, weiter oxydirt. Nach 10 bis 12 Stunden wird abermals ausgelaugt und dieselbe Behandlung, wenn nöthig, noch mehrere Male wiederholt. Die Auszüge, welche die oben angegebene Beschaffenheit haben, werden vereinigt, und die Mischung, die ungefähr gleiche Mengen der Metalle als Sulfuret und Hyposulfit enthalten soll, nach und nach in zwei Gefäfse vertheilt, die unter sich so verbunden sind, dafs die in dem einen derselben entwickelten Gase in das andere eingeleitet werden können. Man zersetzt nun den Inhalt des ersten Gefäfses mit möglichst schwefelsäurefreier Salzsäure und leitet den entwickelten Schwefelwasserstoff und die schweflige Säure vollständig (zuletzt durch Erhitzen mittelst eines Dampfstroms) in das zweite, in welchem die schweflige Säure gebunden wird, während der Schwefelwasserstoff theilweise in die Luft entweicht; das erste Gefäfs wird dann entleert, mit frischer Lauge beschickt und der Inhalt des zweiten zersetzt, aus welchem nun, wie auch bei allen folgenden Zersetzungen, nur noch schweflige Säure in das andere Gefäfs tritt. Man fährt in dieser Weise bis zur Aufarbeitung der Lauge fort. Der abgeschiedene, gut filtrirbare, aber noch Gyps und Chlorcalcium enthaltende Schwefel wird nicht gewaschen, sondern zur Reinigung in einem geschlossenen Cylinder mit Wasser und etwas Kalkmilch durch Einleiten von Dampf bis zu einem Ueberdruck von $1^3/_4$ Atmosphären geschmolzen; ein etwaiger Arsengehalt bleibt auf diese Weise gelöst. Wendet man zur Zersetzung statt der Salzsäure rohe Manganlösung an, so mufs der Gehalt derselben an Eisenchlorid (der Verlust an schwefliger Säure veranlassen würde) vorläufig reducirt

Schwefel. Gewinnung aus Sodarückständen.

werden. Nach Schaffner liefert dieses Verfahren 60 bis 65 pC. des in den Rückständen enthaltenen Schwefels in reinem Zustande. — L. Mond (1) hat das von Ihm herrührende Verfahren (2) (welches nur auf die porösen Rückstände der englischen Fabriken anwendbar zu sein scheint) nochmals ohne wesentliche Aenderung beschrieben und E. Kopp (3) eine Kritik desselben gegeben (4).

(1) Chem. News XVIII, 157; Dingl. pol. J. CXCI, 373. — (2) Jahresber. f. 1867, 901. — (3) In der S. 923 angeführten Schrift. — (4) A. Scheurer-Kestner bespricht in einer theilweise auf Privatmittheilungen beruhenden historischen Notiz (Bull. de la société industrielle de Mulhouse, Février 1868; Bull. soc. chim. [2] IX, 419) die Methoden zur Verarbeitung der Sodarückstände und den Antheil, welchen verschiedene Chemiker an der Entwickelung derselben genommen haben. Die bis zum Jahre 1855 gemachten Vorschläge gingen darauf hinaus, die Rückstände zur Darstellung unterschwefligs. Salze zu verwerthen oder daraus Schwefelwasserstoff zu entwickeln und aus diesem den Schwefel abzuscheiden oder schweflige Säure darzustellen. Drei Punkte blieben noch zu erledigen. 1) Oxydation der Rückstände durch Luft in der Weise, daſs das lösliche Oxydationsproduct durch Säuren ohne Gasentwickelung zersetzt wird und nur 1 Aeq. Säure zur Abscheidung mehrerer Aequivalente Schwefel erfordert. 2) Anwendung der rohen Manganlösung (Chlorrückstände) an Stelle von Salzsäure. 3) Die Extraction des reinen geschmolzenen Schwefels. Das erste Problem wurde sowohl durch Guckelberger, als durch Schaffner gelöst. Guckelberger begann im Jahr 1858 Versuche, welche L. Mond 1859 bis 1861 unter Seiner Leitung fortsetzte und die den Zweck hatten, diejenige Dauer der Oxydation für dünne Schichten zu ermitteln, welche das Maximum an unterschwefligs. Salzen liefert. Die Menge des in der Form von unterschwefliger Säure vorhandenen Schwefels betrug bei diesen Versuchen :

für 100 Theile	nach 14 Tagen	nach 4 Wochen	nach 6 Wochen	nach 10 Wochen
des feuchten Rückstandes	2,5	4,5	1,0	0,0 Th.
„ trockenen „	2,6	4,0	12,0	1,0 „

Guckelberger fand alsdann, daſs die Oxydation leichter und unter Wärmeentwickelung erfolgt, wenn die Rückstände in gröſseren Haufen der Luft dargeboten werden und daſs sich alsdann auch die rasche weitere Oxydation der Calciumsulfurete vermeiden läſst. Er erhielt so (1862) Lösungen, welche mit Säuren eine Abscheidung von Schwefel ohne Gas-

Schwefel, schweflige Säure.

F. Kuhlmann (1) machte Mittheilung über die Gewinnung des Schwefels in Sicilien. — M. Hatscheck (2) beschrieb einen Apparat zur Darstellung der wässerigen schwefligen Säure in grofsem Mafsstabe (zur Spiritusfabrikation).

Schwefelsäureanhydrid als Röstproduct.

Nach Versuchen von Fortmann, über welche Knapp (3) berichtet, wird bei dem Rösten der Schwefelkiese (4) der gröfste ($^2/_3$ bis $^4/_5$ der ganzen Menge betragende) Theil des Schwefels nicht in schweflige Säure, sondern in wasserfreie Schwefelsäure verwandelt. Da die letztere schon im ersten Moment der Entzündung der Kiese (in der Form schwierig verdichtbarer und absorbirbarer Nebel) auftritt, so kann ihre Bildung weder auf der Zer-

entwickelung gaben, stellte jedoch erst 1864 den regenerirten Schwefel fabrikmäfsig dar. Die von Ihm aufgefundene Thatsache wurde sowohl Mond als Anderen mitgetheilt. Mond's erstes Patent (Oxydation in dünnen Lagen) datirt vom December 1861, das zweite für das jetzige Verfahren von 1863. Schaffner begann Seine Versuche 1859 und erhielt 1860 unreinen, mit vielem Gyps gemengten Schwefel in grofsem Mafsstabe; 1862 gelang Ihm die Reindarstellung in der angegebenen Weise. Die Anwendung der Manganlösung statt der Salzsäure wurde schon 1860 von Townsend und Walker versucht, aber erst durch Hofmann und Kopp ausgebildet. — (1) Ann. chim. phys. [4] XV, 143. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 246; Chem. Centr. 1868, 990. — (3) Aus Mittheilungen für den Gewerbeverein des Herzogthums Braunschweig, 1867 in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 155; Chem. Centr. 1868, 1016; Chem. News XVII, 185; Bull. soc. chim. [2] X, 64, mit Bemerkungen von E. Kopp. — (4) Scheurer-Kestner und Rosenstiehl machen (Bull. soc. chim. [2] IX, 43; Chem. Centr. 1868, 1015) darauf aufmerksam, dafs bei der Röstung des Schwefelkieses, sobald die Hälfte des Schwefels verbrannt ist, das rückständige Einfach-Schwefeleisen sehr leicht zu einer schwer verbrennlichen Masse zusammenschmilzt. — T. L. Phipson (Chem. News XVIII, 29) hat die Rückstände von der Verbrennung norwegischer Schwefelkiese analysirt und in denselben, neben Eisenoxyd, Eisenoxydul, freiem Schwefel (2,60 pC.), Gangart, Kalk u. a., Spuren von Thallium und Indium, kleine Mengen von Cadmium, Antimon, Kobalt und Nickel und etwas gröfsere von Mangan (1,6 pC. Mn_3O_4), Blei (1,67 pC. PbO), Kupfer (2,86 pC. CuO) und Zink (5,50 pC. ZnO) nachgewiesen.

setzung von schwefels. Eisenoxyd, noch auf der Einwirkung von Eisenoxyd auf eine Mischung von schwefliger Säure und Luft beruhen.

Schwefelkohlenstoff.

Ein von Millon herrührendes Verfahren zur Reinigung des Schwefelkohlenstoffs (welcher zur Extraction riechender Pflanzenbestandtheile bestimmt ist) besteht nach A. Commaille (1) darin, das gewaschene käufliche Präparat 24 Stunden mit Aetzkalk in Berührung zu lassen, mit demselben zu destilliren und das Destillat über Kupferspähnen, die an der Luft geglüht und durch Wasserstoff wieder reducirt wurden, aufzubewahren. Das so gereinigte Product soll einen schwachen Chloroformgeruch besitzen. Wittstein (2) konnte jedoch bei Anwendung dieses Verfahrens keine Aenderung im Geruch des Schwefelkohlenstoffs wahrnehmen.

Salzsäure.

E. Kopp (3) und G. Lunge (4) beschrieben zweckmäfsige Einrichtungen zur Condensation der Salzsäure in Sodafabriken. — Zur Darstellung von concentrirter reiner Salzsäure in grofsem Mafsstabe läfst P. W. Hofmann (5) Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,848 in rohe Salzsäure fliefsen und leitet das sich sehr regelmäfsig entwickelnde Gas nach dem Waschen in Wasser. Die Gasentwickelung hört erst dann auf, wenn die Schwefelsäure das spec. Gew. 1,566 erreicht hat; dieselbe hält bei dieser Verdünnung 0,32 pC. Salzsäure gelöst und kann entweder concentrirt oder zur Fabrikation von schwefels. Natron benutzt werden.

Kieselflufssäure.

Zur Darstellung der Kieselflufssäure in grofsem Mafsstabe schmilzt Tessié du Mothay (6) ein Gemenge von

(1) J. pharm. [4] VIII, 361. Eine ähnliche Angabe findet sich auch, aus deutscher Industriezeitung 1868, 234 in Bull. soc. chim. [2] X, 317. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVIII, 288. — (3) Bull. soc. chim. [2] X, 428. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 290. — (5) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 272; N. Repert. Pharm. XVIII, 117; Dingl. pol. J. CXCI, 241. Vgl. auch Bemerkungen von Rickher N. Jahrb. pr. Pharm. XXXII, 83. — (6) Aus Kunst- und Gewerbeblatt f. Bayern 1867 durch polytechn. Centralbl. 1867, 1271 in Chem. Centr. 1868, 432.

Flufsspath, Kieselsäure und Kohle in einem Schachtofen ein und leitet die Gichtgase in Condensatoren, in welchen sie mit Wasser in vielfältige Berührung kommen. 68 pC. des im Flufsspath enthaltenen Fluors sollen in der Form von Säure erhalten werden.

P. Audouin (1) machte Mittheilung über die Gewinnung des Ammoniaks aus dem ammoniakalischen Wasser der Leuchtgasfabriken. Ammoniak.

Zur Gewinnung des Chlorkaliums aus den Mutterlaugen der Salinen empfiehlt Merle (2), dieselben, bis zu 55° B. (1,616 spec. Gew.) verdampft, während des Sommers der freiwilligen Verdunstung zu überlassen und das ausgeschiedene sogenannte Sommersalz, ein Gemenge von Chlorkalium, -magnesium und -natrium, schwefels. Kali und -Magnesia mit einer kochenden Lösung von Chlormagnesium zu behandeln, wodurch alles Kali als Chlormagnesiumdoppelsalz abgeschieden wird. Man erhitzt zu diesem Zweck die concentrirte Lösung des Sommersalzes auf 130°, setzt die kochende Chlormagnesiumlösung zu, verdampft bis zur Dichte von 36° B. (1,332 spec. Gew.) und überläfst der Krystallisation, welche eine an schwefels. Magnesia reichere Lauge liefert. Das abgeschiedene Chlorkalium-Chlormagnesium wird durch kaltes Wasser zersetzt. — F. Michels (3) machte Mittheilung über den gegenwärtigen Stand der chemischen Industrie zu Stafsfurt. Chlorkalium.

G. Lunge (4) beschrieb die Darstellung des chlors. Kali's in englischen Fabriken. Chlors. Kali.

E. Meyer (5) hat die folgenden, für die fabrikmäfsige Blutlaugensalz.

(1) Bull. soc. chim. [2] X, 62. — (2) Aus Annales du génie civil, 1868, Avril, 269 in Bull. soc. chim. [2] X, 63; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 181. — (3) Aus der Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure, XII, 569 in Dingl. pol. J. CXC, 282; Bull. soc. chim. [2] XI, 510. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 488; Bull. soc. chim. [2] XI, 347. — (5) Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 1868, 148; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 327; Chem. Centr. 1868, 1037.

Blutlaugensalz.

Darstellung des Blutlaugensalzes nicht unwichtigen Beobachtungen gemacht. Die Bildung des Cyankaliums erfolgt am leichtesten in hoher Temperatur, mit einer dünnflüssigen Schmelze und mit vorläufig gut getrockneten, bis zum Beginne der Zersetzung erhitzten Thierstoffen. Langsames Eintragen derselben in die Schmelze und möglichste Beschränkung des Luftzutritts sind wesentlich. Schwefels. Salze verzögern die Cyanbildung, die erst nach der Reduction derselben beginnt, und das entstehende Schwefelkalium veranlaſst durch Verstäuben und Durchschwitzen beträchtlichen Verlust; auch corrodirt es die eisernen Schmelzgefäſse und wirkt bei dem Ausschöpfen der fertigen Schmelze pyrophorisch. Die Anwendung von möglichst schwefelsäurefreiem kohlens. Kali ist daher rathsam; Gehalt an Chlormetallen schadet nicht. — Die Umwandlung des Cyankaliums in Ferrocyankalium gelingt nur in verdünnten Lösungen vollständig (1), sie erfolgt schwierig mit metallischem, selbst pulverigem Eisen, sehr leicht dagegen mit Schwefeleisen, dessen Anwendung indessen gleichwohl wegen der Bildung von Schwefelkalium nicht vortheilhaft ist. Meyer empfiehlt für diesen Zweck aus Eisenchlorür

(1) Meyer bestimmte das Ferrocyankalium mittelst Chromsäure in verdünnter saurer Lösung nach folgendem Verfahren. 10 Grm. der zu prüfenden Schmelze werden als fein gesiebtes Pulver in etwa 150 CC. Wasser unter Zusatz von frisch gefälltem kohlens. Eisenoxydul aufgekocht, die Mischung dann in einen 250 CC. fassenden Kochkolben gespült und etwa eine Stunde im Sandbade erhitzt. Man entschwefelt dann die Lösung mit kohlens. Bleioxyd, füllt bis zur Marke, mischt innig und filtrirt in ein trockenes Gefäſs. 50 CC. dieser Lösung, sehr nahe 2 Grm. der Schmelze entsprechend, werden mit 300 CC. kaltem schwefelsäurehaltigem Wasser verdünnt und nun mit einer Chromsäurelösung titrirt, von welcher 100 CC. genau 2 Grm. reines Ferrocyankalium oxydiren. Der Versuch ist beendet, wenn ein Tropfen der Lösung sich mit Eisenchlorid nur noch bräunt. Rhodanwasserstoff und Cyanwasserstoff werden in der sauren verdünnten Lösung durch Chromsäure in der Kälte nicht verändert; in der alkalischen Lösung erfolgt die Oxydation des Ferrocyankaliums ungleichmäſsig.

gefälltes gut gewaschenes kohlens. Eisenoxydul; in genügender Menge angewendet, beseitigt es zugleich den Schwefelgehalt der Lauge vollständig und liefert daher eine reinere Krystallisation.

Soda. Ungarische Soda (Szeksó) von Kalocsa an der Donau fand S. Schapringer (1) in 100 Th. bestehend aus:

NaO, CO_2	NaCl	NaO, SO_3	CaO, CO_2	HO	X*)	Summe
28,87	31,00	0,13	0,39	39,04	0,41	99,84.

*) Thon und Sand.

J. Hargreaves (2) schlägt vor, die zur Fabrikation der künstlichen Soda und des kohlens. Kali's nach Leblanc's Verfahren erforderliche Steinkohle von Kiesen und Silicaten auf die Weise zu befreien, dafs man sie als Grus in eine Lösung von schwefels. Natron oder Schwefelnatrium (oder der entsprechenden Kalisalze) einrührt, die mit der Steinkohle gleiches specifisches Gewicht hat. Die Verunreinigungen sinken zu Boden, die Steinkohle wird ausgezogen. — Ein neuer Sodaofen mit übereinander liegenden Abtheilungen wurde Perret (3) patentirt.

Schlösing und E. Rolland (4) geben eine detaillirte Beschreibung des Verfahrens, welches Sie zur Darstellung von kohlens. Natron aus Chlornatrium und doppelt-kohlens. Ammoniak (5) in grofsem Mafsstabe angewendet haben, und der zweckmäfsigsten Einrichtungen für die einzelnen Operationen, aus welchen sich dasselbe zusammensetzt. Diese sind 1) Sättigen der Kochsalzlösung mit Ammoniak und Kohlensäure; 2) Trennung des gefällten doppelt-kohlens. Natrons durch einen Centrifugalapparat; 3) Rösten des doppelt-kohlens. Natrons unter Aufsammeln der Kohlensäure; 4) Destillation der vom doppelt-kohlens.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 495. — (2) Aus Mechanic's Magazine 1868, August, 125 in Dingl. pol. J. CXC, 76. — (3) Bull. soc. chim. [2] IX, 341. — (4) Ann. chim. phys. [4] XIV, 5. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1858, 647.

Soda. Natron getrennten Flüssigkeit mit Kalk; 5) Brennen des Kalks zur Gewinnung der Kohlensäure. Die genannten Chemiker geben zugleich an, dafs dieses Verfahren gegenwärtig nicht mehr im Grofsen angewendet wird. — Ein anderes von A. Ungerer (1) versuchtes besteht darin, eine concentrirte Lösung von schwefels. Ammoniak mit der äquivalenten Menge von Chlornatrium zu erhitzen, das gebildete schwefels. Natron durch Kochen wasserfrei abzuscheiden und durch Strontianhydrat zu zersetzen. Die erhaltene Lösung von Chlorammonium dient zur Darstellung von kohlens. Ammoniak. Der gefällte schwefels. Strontian wird durch Digestion mit kohlens. Ammoniak (bis auf einige Procente) in kohlens. Salz und dieses durch Glühen mit Kohle in einem Strom von Wasserdampf in Aetzstrontian (und Schwefelstrontium) verwandelt. Aetzstrontian und schwefels. Ammoniak werden demnach immer wieder gewonnen; die so erzeugte Natronlauge enthält aber Schwefelnatrium.

Borax. F. Jean (2) ersetzt bei der Darstellung des Borax aus Borsäure das kohlens. Natron durch Schwefelnatrium und sammelt den entweichenden Schwefelwasserstoff.

Phosphors. Natron. Jean (3) hat ferner die Darstellung von phosphors. Natron durch Zusammenschmelzen von Tricalciumphosphat mit schwefels. Natron und Kohle versucht. Wendet man auf 1 Aeq. phosphors. Kalk 6 Aeq. schwefels. Natron an, so werden etwa $^2/_3$ des phosphors. Kalks zersetzt, bei weniger schwefels. Natron viel geringere Mengen. Das gleichzeitig reichlich gebildete Schwefelnatrium erschwert die Krystallisation des phosphors. Salzes.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 140; Bull. soc. chim. [2] X, 160. — (2) Bull. soc. chim. [2] X, 336; aus Annales du génie civil 1868, Juli, 534 in Dingl. pol. J. CXC, 75. — (3) Compt. rend. LXVI, 801, 918; Bull. soc. chim. [2] XI, 260; Zeitschr. Chem. 1868, 537; Chem. Centr. 1869, 80; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 325.

Salpeters. Natron.

Thiercelin (1) beschrieb das Vorkommen, die wahrscheinliche Bildungsweise und die Gewinnung des salpeters. Natrons in der peruanischen Provinz Tarapaca.

Fluornatrium.

Reines Fluornatrium kann, nach F. Jean (2), in grofsem Mafsstabe durch Zusammenschmelzen von 100 Th. Fluorcalcium, 140 Th. kohlens. Kalk, 200 Th. schwefels. Natron und überschüssiger Kohle erhalten werden. Die Zersetzung des Fluorcalciums ist ganz vollständig und aller Schwefel bleibt als Schwefelcalcium gebunden; das Schmelzproduct giebt daher mit Wasser eine farblose, schwefelfreie Lösung.

Kesselstein.

J. C. Lermer (3) fand einen an den messingenen Siederöhren eines Locomobilekessels abgesetzten Kesselstein aus fast reinem Arragonit bestehend (4). — Bestreichen des Kessels mit Talg erwies sich Lermer sehr wirksam zur Verhütung der Bildung dichter Absätze (5). Das bei Anwendung dieses Hülfsmittels gebildete knollige, theilweise tuffartige Sediment war schwerer als Wasser, schwer schmelzbar und ergab für eine Probe im lufttrockenen Zustande den folgenden Gehalt an wesentlichen Bestandtheilen :

Fettsäuren	CaO	MgO	Fe_2O_3	SiO_2	HO	Summe
77,70	7,49	0,63	1,52	0,07	12,50	99,91.

Gyps.

Der in den Papierfabriken unter dem Namen Pearl hardening oder Annaline als Zusatz zum Ganzzeug ange-

(1) Ann. chim. phys. [4] XIII, 160; Bull. soc. chim. [2] IX, 32. — (2) In der S. 932 unter (3) angeführten Mittheilung. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 441; CLXXXVIII, 341. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1867, 191. — (5) Ueber die Wirksamkeit des Anti-Incrustators von Baker — einer mit Stahl- oder Kupferspitzen versehenen Messingscheibe, die im Dampfraum der Kessel in der Nähe der Ausströmungsöffnungen so befestigt wird, dafs sie vom Kesselblech isolirt bleibt, aber mit dem anderen Ende des Kessels durch einen starken Kupferdraht verbunden ist — liegen verschiedene Angaben vor (Dingl. pol. J. CLXXXVII, 369, 447).

Gyps. wandte schwefels. Kalk wird nach G. Lunge (1) durch Fällen einer Chlorcalciumlösung (spec. Gew. 1,075) mit Schwefelsäure (spec. Gew. 1,230) und Auswaschen dargestellt. Natürlicher Gyps kann denselben nicht ersetzen.

Schwefels. Magnesia. Um den Gehalt des Stafsfurter Abraumsalzes an Kieserit ($MgO, SO_3 + HO$) zur Darstellung der gewöhnlichen krystallisirten schwefels. Magnesia zu verwerthen, werden nach Grüneberg (2) die daran reicheren Parthieen des Salzgemenges oder der bei dem Auslaugen des Carnallits bleibende Rückstand (welcher noch den gröfsten Theil des Kieserits enthält) auf Sieben in Wasser getaucht, in welchem sich die anderen Salze lösen, der in kaltem Wasser und besonders in Chlornatriumlösung fast unlösliche Kieserit aber zu Boden fällt und unter theilweiser Hydratisirung zu einer steinharten Masse wird. Durch Auflösen in kochendem Wasser kann daraus das Salz mit 7 Aeq. Wasser krystallisirt erhalten werden.

Metallsalze. G. Lunge (3) beschrieb die Darstellung von Kupfer-, Blei- und Zinnsalzen in englischen Fabriken.

Schiefspulver und Verwandtes. Ein von Hahn (4) vorgeschlagenes Schiefspulver besteht aus 367,5 Th. chlors. Kali, 168,3 Schwefelantimon, 18 Th. Kohle und 46 Th. Wallrath. Das chlors. Kali wird mit den übrigen Substanzen erst im Augenblick des Bedarfs gemischt.

Minengase. Th. Poleck (5) hat (bei Gelegenheit von Belagerungsmanövern) die Atmosphäre der Minenräume einer eingehen-

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 391. — (2) J. pr. Chem. CIV, 446; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 238; Bull. soc. chim. [2] XI, 424. — (3) Dingl. pol. J. CXC, 37. — (4) Aus deutsche Industriezeitung 1868, 48 in Bull. soc. chim. [2] IX, 407. — (5) In Seiner Schrift : Die chemische Natur der Minengase und ihre Beziehung zur Minenkrankheit. Berlin 1867.

Minengase.

den Untersuchung unterworfen, in der Absicht, über die Ursache der Schädlichkeit der (von gewöhnlichem Schiefspulver stammenden) Minengase Aufschlufs zu gewinnen. Wir können Seinem Berichte, welcher nebst der ausführlichen Angabe der Untersuchungsmethoden auch eine Schilderung der Minenkrankheit enthält, nur einige der wesentlichsten Versuchsergebnisse entnehmen. — Das zur Sprengung angewandte preufsische Geschützpulver von älterer Bereitung bestand, nach Abzug von 1,33 pC. Wasser und 0,52 pC. schwefels. Kali, in 100 Th. aus :

KO, NO_5	S	Kohle			
72,00	11,88	16,12	C	12,10	Th.
			H	0,46	
			O	3,56	

Die aus einer (zum Zweck dieser Untersuchung gesprengten) Mine in verschiedenen Zeiträumen nach der Explosion angesogenen Gase ergaben im Ganzen die unter A, nach Abzug der aus dem Sauerstoffgehalt berechneten atmosphärischen Luft die unter B angeführte Zusammensetzung in Volumprocenten. Diejenige der von dem Verdämmungsrasen absorbirten Gase, welche durch Auskochen desselben mit Wasser im Vacuum abgeschieden wurden, ist unter C gegeben.

I unmittelbar nach der Explosion gesammelt; II nach einer Viertelstunde; III nach 8 Stunden; IV nach 30 Stunden; V nach 5 Tagen. VI Absorbirtes Gas des Rasens, unmittelbar nach dem Aufräumen der Mine durch Auskochen erhalten.

	A				
	I	II	III	IV	V
CO_2	4,49	3,45	2,28	2,08	2,69
CO	2,98	3,39	3,26	1,28	0,32
C_2H_4	*)	0,20	0,15	—	—
H		1,09	0,58	0,45	—
NO	—	—	—	0,39	0,45
N	87,65 **)	79,14	76,58	79,37	79,15
O	4,88	12,73	17,15	16,43	17,39
Atmosphär. Luft	23,28	60,73	81,82	78,33	82,96
Pulvergase	76,72	39,27	18,18	21,67	17,04

*) Nicht bestimmt. **) Mit verbrennlichen Gasen.

Minengase.

	B					C
	I	II	III	IV	V	VI
CO_2	5,86	8,79	12,54	9,55	15,78	73,32
CO	3,87	8,63	17,93	5,90	1,88	
C_2H_4	*)	0,51	0,82	—	—	
H		2,77	3,19	2,08	—	1,11
NO		—	—	1,80	2,64	0,81
N	90,27 **)	79,30	65,32	80,67	79,70	24,76

*) Nicht bestimmt. **) Mit verbrennlichen Gasen.

Cyan, Stickoxyd, Schwefelkohlenstoff, schweflige Säure und Arsenwasserstoff liefsen sich in den Gasen nicht nachweisen; der am Geruch erkennbare Schwefelwasserstoff war nur spurweise vorhanden (bei stärkerem Geruch wurden einmal in 21,4 Litern 0,83 CC. = 0,004 Vol.-pC. gefunden. Der in den Gasen des Rasens gefundene Wasserstoff wurde nach Poleck's Vermuthung erst bei der Analyse aus anderthalbfach-kohlens. Ammoniak gebildet, das Stickoxydul vielleicht theilweise aus salpeters. Ammoniak, das in der Verdämmung enthalten sein konnte. — Aus der Zusammensetzung der Minenatmosphäre und der im Verdämmungsmaterial enthaltenen Gase berechnet Poleck für die Pulvergase im Ganzen die folgende, nach Seiner Ansicht wenigstens annähernd richtige procentische Zusammensetzung :

CO_2	CO	C_2H_4	H	NO	N
53,62	2,64	0,15	1,61	0,56	41,42 Vol.

Die leichter löslichen dieser Gase werden von dem Verdämmungsmaterial vorzugsweise absorbirt und erst allmälig durch die eindringende (mittelst der Ventilatoren reichlich zugeführte) Luft wieder abgeschieden. Die Menge der verbrennlichen Gase ist geringer als sie für das frei oder im Vacuum unter Druck abbrennende Pulver gefunden worden ist (1); die in den Minenraum eingeschlossene Luft nimmt demnach an dem Verbrennungsprocefs wesent-

(1) Jahresber. f. 1857, 627; f. 1858, 649; f. 1863, 743.

Minengase.

lichen Antheil. Indem sich dieser die nichtverbrannten Gase beimischen, wird bei späteren in der Nähe vorgenommenen Sprengungen der Kreis der Verbrennung erweitert und ihre Intensität durch die Zerklüftung und Auflockerung des Bodens zuletzt so gesteigert werden müssen, dafs Kohlensäure, Wasser, Stickstoff, kohlens. und schwefels. Kali als die einzigen Verbrennungsproducte auftreten (1). Den experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser wahrscheinlichen Annahme konnte Poleck jedoch im Verlauf des Minenkrieges äufserer Hindernisse wegen nicht führen.

Dynamit.

A. Nobel (2) mischt das zur Anwendung als Sprengmaterial bestimmte Nitroglycerin jetzt mit $^1/_3$ seines Gewichtes poröser Kieselerde. Dieses als *Dynamit* bezeichnete Gemenge besitzt noch die volle Wirksamkeit des darin enthaltenen Nitroglycerins, hat aber vor diesem den Vorzug, dafs es seiner teigigen Beschaffenheit wegen die Bohrlöcher vollkommen anfüllt, ohne auszufliefsen, und dafs es sowohl beim Transport als bei der Handhabung weniger gefährlich ist (3).

Zündstoffe.

H. Fleck (4) hat bei Versuchen über die Anwendbarkeit des Natriums als Grundlage von Zündrequisiten gefunden, dafs eine Mischung A. von $8^1/_2$ Th. Salpeter,

(1) Bezüglich der Minenkrankheit, von welchen die Mineure besonders im Anfange einer Reihe von Sprengungen an demselben Orte ergriffen werden, schliefst Poleck daher, dafs nur in den ersten Stadien des Minenkrieges Analogie zwischen den Minengasen und Kohlendunst besteht, in den späteren dagegen das Kohlenoxyd immer mehr zurücktritt und endlich Kohlensäure und Mangel an Sauerstoff als die einzigen Ursachen der Erkrankungen anzusehen sind. Zur Verhütung derselben schlägt Er ein aus gleichen Volumen Geschützpulver und Nitroglycerin bestehendes Sprengpulver, oder eine Mischung von Nitroglycerin und $^1/_{10}$ Th. Schiefsbaumwolle vor, welche bei der Verbrennung nur Kohlensäure, Wasser und Stickstoff geben. — (2) Aus Mechanic's Magazine 1868, 246 in Dingl. pol. J. CXC, 124; Bull. soc. chim. [2] XI, 182. — (3) Das in grofsem Mafsstabe dargestellte, vollkommen neutrale Nitroglycerin verändert sich nach Nobel bei der Aufbewahrung nicht. — (4) Dingl. pol. J. CXC, 306; Sill. Am. J. [2] XLVII, 431.

Zündstoffe. 2 Th. Natriumpulver (1) und 1 Th. Kohle, entsprechend der Umsetzungsgleichung $KO, NO_5 + Na + 2C = KO, CO_2 + NaO, CO_2 + N$, oder eine solche B. von 66 Th. Salpeter, 5 Th. Natrium und 36,5 Th. Schwefelantimon, entsprechend der Gleichung $3(KO, NO_5) + Na + SbS_3 = NaO, SbO_5 + 3(KO, SO_3) + 3N$, sich bei dem Contact mit Wasser oder befeuchteten Körpern augenblicklich entzünden und die Entzündung auf gut getrocknete Zündgemische, die Masse B. auch auf Schwefelhölzer übertragen. Vollkommene Trockenheit der Substanzen ist bei der Anfertigung dieser Mischungen unerläſslich. Der Salpeter wird in einem Metallmörser mit Petroleum befeuchtet zerrieben, mit dem Natrium durch anhaltendes Reiben innig gemengt und zuletzt das in einem Steinmörser gleichfalls mit Petroleum angeriebene Kohlenpulver oder Schwefelantimon zugesetzt. — Mit einer Caoutchouclösung (1 Th. trockener Caoutchouc, 6 bis 8 Th. Petroleumäther) zum Teig verarbeitet kann diese Mischung auf Holz oder Papier aufgetragen werden. Bezüglich der von Fleck gemachten Vorschläge für ihre Anwendung verweisen wir auf die Abhandlung.

Mörtel, Thon, Glas, und Verwandtes. Mörtel. J. Spiller (2) fand altrömischen, mit gestoſsenen Ziegeln gemengten Mörtel vom Castell von Burgh (in Suffolk) bestehend aus :

(1) Das mit Paraffin getränkte pulverige Natrium wird erhalten, indem man Paraffin in einem Kolben schmilzt, das Natrium in Stücken einträgt, zum Schmelzen erhitzt, und nun den verstopften Kolben bis zum Erstarren des Natriums heftig schüttelt. Das überschüssige Paraffin wird abgegossen, der erstarrte Rückstand aber vor dem Gebrauch zum Schmelzen des Paraffins erwärmt und das Metall mit einem Löffel ausgezogen. Möglichst vom überschüssigen Paraffin getrennt, enthält es von demselben noch etwa $^1/_3$ seines Gewichtes, worauf bei dem Abwägen Rücksicht zu nehmen ist. — (2) Chem. News XVIII, 112; Bull. soc. chim. [2] XI, 183.

CaO,CO_2	CaO,SO_3	MgO,CO_2	NaCl	Lösl. SiO_2	Sand	Ziegelstücke	Wasser	X*)	Summe
25,75	0,15	0,08	0,05	0,40	54,50	18,0	0,92	Spur	99,85.

*) Magnetisches Eisenoxyd und Holzkohle.

Ein gebrannter Ziegel von demselben Bauwerk ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Mn_3O_4	Alkali und Verlust
72,7	14,0	10,0	2,1	Spur	Spur	1,2.

Cement.

Fremy (1) ist bei der Fortsetzung Seiner Studien über Cemente (2) von der Ansicht, dafs die Kalkaluminate eine wesentliche Rolle bei dem Erhärten derselben spielen, zurückgekommen. Er findet jetzt, dafs alle Cemente zwei wesentliche Bestandtheile, ein puzzolanartiges Silicat und freien Kalk, enthalten, und dafs die Erhärtung immer auf der Wechselwirkung dieser beiden Substanzen beruht. Als Beweis für diese Ansicht führt Er an, dafs 1) Thon durch Verlust seines Hydratwassers (Brennen bei 700°) in eine puzzolanartige Substanz übergeht, sofern er alsdann, mit Kalk gemengt, unter Wasser erhärtet; und 2) dafs den Cementen durch sehr verdünnte Salzsäure Kalk entzogen werden kann, worauf der (mit concentrirten Säuren gelatinirende) Rückstand die Eigenschaft des Erhärtens nicht mehr hat, dieselbe aber durch Zusatz von Kalk wieder erhält. — Ueber die Natur des in den Cementen enthaltenen puzzolanartigen Bestandtheils, der eine sehr wechselnde Zusammensetzung haben kann, stellt Fremy weitere Mittheilungen in Aussicht. Die von Ihm angegebenen Thatsachen sind aber weder neu noch für alle Cemente gültig (3). A. Schulatschenko (4) hat hierauf noch besonders aufmerksam gemacht. Derselbe fand einen an den Ufern des Wolchow vorkommenden, zur Cementbereitung

(1) Compt. rend. LXVII, 1205; Bull. soc. chim. [2] XI, 507; Instit. 1868, 409; J. pharm. [4] IX, 115; Dingl. pol. J. CXCII, 58; Zeitschr. Chem. 1869, 148. — (2) Jahresber. f. 1865, 794. — (3) Vgl. hierüber insbesondere Jahresber. f. 1856, 796; f. 1864, 771; f. 1865, 788 ff.; f. 1866, 868. — (4) Zeitschr. Chem. 1869, 281.

Cement. verwendeten Mergel bestehend aus (A. in Salzsäure löslicher Antheil; B. in Salzsäure unlöslicher):

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	Fe_2O_3, Al_2O_3	CaO, SO_3	HO
A.	63,84	5,78	3,22	0,32	1,04
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	KO, NaO	Summe
B.	18,16	2,02	3,56	1,66	99,60.

Durch vorsichtiges Brennen giebt dieser Mergel ein graues Product, das sich mit Wasser lebhaft erwärmt und zerfällt (also freien Kalk enthält) und unter Wasser langsam erstarrt; heftig geglüht erwärmt sich die Masse nicht mehr mit Wasser, erhärtet unter demselben aber schnell. — Schulatschenko findet, dafs die Unterscheidung der Romancemente (welche freien Kalk enthalten) von den Portlandcementen (welche keinen freien Kalk enthalten und für deren Erhärtungsprocefs es noch an einer befriedigenden Erklärung fehlt) festzuhalten ist (1).

Thon. Gräger (2) analysirte feuerfesten Thon von Lengenau (Canton Solothurn). E. Richters (3) veröffentlichte Untersuchungen über die Ursachen der Feuerbeständigkeit der Thone.

(1) Wir schliefsen hier einige für Kitte gegebene Vorschriften an. Junemann (aus Journal des fabricants de sucre 1867 in Bull. soc. chim. [2] IX, 404) mischt 1 Th. gepulverten Thon und 2 Th. fein gepulverte Eisenfeile mit Essigsäure zum Teig, der sogleich aufzutragen ist und schnell erhärtet. Schwartze (Bull. soc. chim. [2] IX, 405) empfiehlt 1) eine mit Wasserglaslösung zum Teig angerührte Mischung gleicher Theile von gepulvertem Braunstein und Zinkoxyd; 2) eine Mischung von 4 Th. Thon, 2 Th. Eisenfeile, 1 Th. Braunstein, $^1/_2$ Th. Kochsalz und $^1/_2$ Th. Borax. Die mit diesem Kitt bestrichenen Gegenstände sind nach dem Trocknen zu glühen. — Nach R. Böttger (aus Böttger's polytechn. Notizblatt 1868, Nr. 17 in Dingl. pol. J. CXC, 80) geben gleiche Theile Infusorienerde und Bleiglätte, mit $^1/_2$ Th. Kalkhydrat gemischt und mit Leinölfirnifs zur dicken Paste angerührt, eine Masse von grofser Bindekraft, die nach einiger Zeit die Härte des Sandsteins annimmt. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 420. — (3) In Seiner Inauguraldissertation, Breslau 1868; die Schlufsfolgerungen im Ausz. J. pr. Chem. CIV, 191.

Ziegelsteine.

A. Remelé (1) kam bei Versuchen über die Färbung der Ziegelsteine zu dem Resultat, daſs die gebrannten rothen und weiſsen Ziegeln kein Eisenoxydul enthalten, daſs eine geringe Menge Eisenoxyd genügt um Ziegeln stark roth zu färben und daſs bei gleichem Eisenoxydgehalt die an Kalk ärmeren sich in der Weiſsglühhitze dunkler roth färben, die an Kalk reicheren (8 bis 9 pC. enthaltenden) sich dagegen weiſs brennen. Die dunkle Färbung beruht auf einer physikalischen Aenderung des Eisenoxyds, welches die färbende Substanz aller rothen Ziegeln ist; die weiſsliche Färbung auf dem Aufschlieſsen des Eisenoxyds durch den Kalk und der Bildung eines eisenoxydhaltigen Silicates.

Feuerfeste Masse aus Magnesia.

Nach H. Caron (2) lassen sich feuerfeste Steine und Tiegel in folgender Weise aus Magnesia herstellen. Man brennt die von fremden Beimischungen möglichst befreite Magnesia bei hoher Temperatur, mischt sie mit etwa $^1/_6$ ihres Gewichtes schwächer gebrannter Magnesia, befeuchtet die Mischung mit 10 bis 15 pC. Wasser und giebt ihr nun durch Pressen die erforderliche Form und durch Rothglühen genügende Festigkeit. Zur Herstellung feuerfester Tiegel wird die gebrannte Magnesia befeuchtet in die Formen eingedrückt, getrocknet und gebrannt. Gröſsere Festigkeit erhalten diese Tiegel durch einmaliges Eintauchen in kalt gesättigte wässerige Borsäurelösung und nochmaliges Brennen. — Tessié du Mothay und Maréchal (3) setzen die aus Magnesia geformten, gebrannten Gegenstände zuletzt noch einem Knallgasgebläse oder einem Gebläse von Wasserstoff und comprimirter Luft aus, wodurch dieselben eine Dichte und Härte erlangen, die sie zu vielen An-

(1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 155; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 388. — (2) Compt. rend. LXVI, 839; Instit. 1868, 137; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 110; Chem. News XVII, 231. — (3) Bull. soc. chim. [2] X, 318.

wendungen, die Tiegel insbesondere zum Schmelzen von Stahl, Eisen und Platin, geeignet macht.

Dachschiefer. Zur Prüfung der Dachschiefer auf ihre Verwitterbarkeit setzt Fresenius (1) dieselben einige Zeit der Einwirkung von feuchter schwefliger Säure aus. Von einer gröfseren Zahl verschiedener Schiefer, die in Stücken von 7 Centim. Länge und 3 Centim. Breite in Kochflaschen eingehängt wurden, auf deren Boden eine Schichte von concentrirter wässeriger schwefliger Säure gegossen war, zeigten sich die als leicht verwitterbar bekannten schon nach 6 Tagen angegriffen und gespalten, die als sehr dauerhaft bekannten noch nach 32 Tagen ganz unversehrt. Einige der Schiefer wurden in dieser Atmosphäre nass, andere blieben trocken; ein Zusammenhang zwischen dieser Eigenschaft und der Angreifbarkeit schien aber nicht zu bestehen.

Conservirung von Steinen. Dent und Browy (2) empfehlen zur Conservirung von Steinen dieselben mit einer Lösung von oxals. Thonerde zu imprägniren.

Glasur. Richard (3) ersetzt die Bleiglasur durch eine Mischung von 1000 Th. kohlens. Natron, 800 Th. Borsäure, 125 Th. Kaolin, 250 Th. kohlens. Kalk, 250 Th. schwefels. Kalk, 750 Th. Feldspath, 280 Th. Quarz und 150 Th. Flufsspath, nebst der zur gewünschten Farbe erforderlichen Menge Braunstein. 460 Th. dieser zuvor gefritteten und wieder fein zerriebenen Mischung werden mit 110 Th. Kaolin und 52 Th. Feldspath gemengt und in Wasser zertheilt aufgetragen.

Glas. S. Merz (4) hat bei der Darstellung von Flintglas mit steigenden Mengen von Bleioxyd (16 bis 68 pC.) den Einflufs dieses Oxyds auf die optischen Eigenschaften des

(1) Zeitschr. analyt. Chem. VII, 72. — (2) Bull. soc. chim. [2] XI, 263. — (3) Aus Bull. de la société d'encouragement 1867, 558 in Bull. soc. chim. [2] IX, 404. — (4) Aus d. bayerischen Kunst- und Gewerbeblatt 1868, 284 in Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 483.

Glases seiner Gröfse nach bestimmt. Er fand, dafs zwar bei relativ höheren Procentmengen von Blei die Gläser schneller die Eigenschaft höherer Refraction und Dispersion erlangen, dafs aber im Durchschnitt 1 pC. Bleioxyd die Refraction um 0,0045, die Dispersion um 0,0026 steigert, und zeigt an einigen Beispielen, wie sich hiernach ein Glassatz für eine bestimmte Refraction und Dispersion berechnen läfst. Die Art der Abkühlung des gaaren Glases scheint übrigens nach Seiner Beobachtung auf das Dispersionsvermögen von Einflufs zu sein. — Ueber die Darstellung von Milchglas durch Zusammenschmelzen von Kryolith mit 2 bis 4 Th. Kieselsäure liegt eine kurze Mittheilung (1) vor. Eine Schilderung des gegenwärtigen Standpunktes der Glasfabrikation hat H. Chance (2) gegeben. W. Skey (3) fand in verschiedenen Glassorten einen (dem gepulverten Glase durch Ammoniak entziehbaren) Gehalt an Phosphorsäure.

Glas.

L. Elsner (4) machte einige Angaben über die Darstellung künstlicher Edelsteine.

Künstliche Edelsteine.

A. Martin (5) hat Sein Verfahren zur Versilberung des Glases (6) verbessert und nochmals ausführlich beschrieben.

Versilbern des Glases.

(1) Chem. News XVII, 173; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 340; CLXXXIX, 180. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 242; Chem. News XVII, 207. — (3) Chem. News XVII, 41; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 505. — (4) Aus Dessen chemisch-technischen Mittheilungen des Jahres 1866 bis 1867, Berlin 1867 in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 264; Bull. soc. chim. [2] X, 70. Der zu diesen Steinen dienende Glasflufs besteht aus : Quarzsand $1^1/_2$ Unzen; trockenes kohlens. Natron 6 Drachmen; gebrannter Borax 2 Drachmen; Salpeter 1 Drachme; Mennige 3 Drachmen. Für sich im hessischen Tiegel bei Holzkohlenfeuer eingeschmolzen, liefert er ein wasserhelles Glas von aufserordentlichem Glanz; die gewünschte Farbe erhält er durch Zusammenschmelzen mit Metalloxyden. — (5) Ann. chim. phys. [4] XV, 94; Dingl. pol. J. CXCI, 43. — (6) Jahresber. f. 1863, 753.

Vergolden des Glases.

W. Wernicke (1) hat das folgende Verfahren zur Herstellung von Goldspiegeln beschrieben. Man bereitet 1) eine möglichst säurefreie Lösung von reinem Goldchlorid, in 1200 CC. 1 Grm. Gold enthaltend; 2) Natronlauge vom spec. Gew. 1,06; 3) eine Reductionsflüssigkeit, indem man von einer Mischung von 50 Grm. englischer Schwefelsäure, 40 Grm. Alkohol, 35 Grm. Wasser und 50 Grm. Braunstein etwa 50 CC. in ein Gefäfs destillirt, welches bereits 50 Grm. Wasser enthält, sodann 100 CC. Alkohol und 10 Grm. mittelst Salpetersäure invertirten Rohrzucker (2) zusetzt und die Mischung mit destillirtem Wasser bis zu 500 CC. verdünnt. Zur Vergoldung von Glas mischt man 1 Vol. der Natronlauge mit 4 Vol. Goldlösung, setzt $^1/_{35}$ bis $^1/_{30}$ vom Volum des Ganzen von der Reductionsflüssigkeit zu und taucht in diese Mischung die mit Natronlauge und Alkohol (nicht mit Säuren) gereinigten Glasgegenstände so weit ein, dafs sich das Gold von unten nach oben ansetzen kann. Der Spiegel beginnt bei gewöhnlicher Temperatur nach 30 Minuten sich zu bilden und erreicht nach etwa 3 Stunden eine solche Dicke, dafs er nur noch mit tiefdunkelgrünem Licht durchscheinend ist. In der Wärme erfolgt die Ablagerung schneller, haftet aber schlecht, wenn die Temperatur 60° überstieg. Die fertigen Spiegel werden abgewaschen und an der Luft getrocknet. — R. Böttger (3) hat dieses Verfahren vereinfacht. Er bereitet die Natronlauge aus 6 Grm. Aetznatron und 100 CC. Wasser, die (nur für einen Tag anzufertigende) Reductionsflüssig-

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 183; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 51; Zeitschr. Chem. 1868, 540; Chem. Centr. 1868, 1053; Bull. soc. chim. [2] X, 68; Phil. Mag. [4] XXXVI, 77. — (2) 10 Grm. Rohrzucker werden in 70 CC. Wasser gelöst und die Lösung mit 0,5 Grm. Salpetersäure (spec. Gew. 1,34) eine Viertelstunde gekocht. — (3) Aus Böttger's polytechn. Notizblatt 1868, Nr. 9 in Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 288; J. pr. Chem. CIII, 413; Chem. Centr. 1868, 1053; Bull. soc. chim. [2] X, 164.

Vergolden des Glases.

keit durch Auflösen von 2 Grm. gewöhnlichem Stärkezucker in 24 CC. destillirtem Wasser, 24 CC. Alkohol von 80 pC. und 24 CC. käuflichem Aldehyd von 0,870 spec. Gew. 4 Vol. der oben angegebenen Goldlösung werden in einem besonderen Gefäfse mit 1 Vol. Natronlauge und $^1/_{16}$ Vol. Reductionsflüssigkeit gemischt und die ganze Flüssigkeit rasch in das zu vergoldende Hohlglas eingegossen, das mit derselben etwa zur Hälfte zu füllen und durch Hin- und Herbewegen überall zu benetzen ist; Plangläser werden horizontal auf das Niveau der Flüssigkeit gelegt. Fünf Minuten sind nach diesem Verfahren zur Vergoldung hinreichend. Der gröfste Theil des reducirten Goldes scheidet sich in Flocken in der Flüssigkeit aus und dient aufs Neue zur Lösung.

Verplatiniren des Glases und Porcellans.

Zur Erzeugung glänzender Platinüberzüge auf Glas und Porcellan ist nach R. Böttger (1) das folgende Verfahren zweckmäfsig. Man übergiefst trockenes Platinchlorid in einem Porcellangefäfs mit Rosmarinöl, knetet die Mischung unter zeitweiliger Erneuerung des Oeles, bis das Platinchlorid zu einer gleichförmigen pflasterähnlichen Masse geworden ist, giefst alsdann das Rosmarinöl ab, zerreibt den Rückstand mit dem fünffachen Gewicht Lavendelöl und überläfst das dünnflüssige homogene Fluidum kurze Zeit der Klärung (2). Die zu platinirenden Gegenstände werden mit dieser Flüssigkeit dünn bestrichen und einige Minuten in der Muffel oder über der Bunsen'schen Lampe geglüht. — Um von schadhaften Ueberzügen oder Bruchstücken das Platin wieder zu gewinnen, übergiefst man dieselben mit Salzsäure und berührt sie mit einem

(1) Dingl. pol. J. CXCII, 475; J. pr. Chem. CVII, 43; N. Rep. Pharm. XVIII, 431. — (2) Mit Alkohol übergossen scheiden sich aus dieser Flüssigkeit octaëdrische gelbliche Krystalle eines organischen Platinsalzes ab, welche in einer Kerzenflamme mit hellleuchtender Flamme verbrennen.

Zinkstäbchen, wodurch sich das Platin in der Form zarter Blättchen ablöst.

Agrikulturchemie. Bodenkunde.

G. Döbrich (1) hat nach demselben Verfahren wie Blumtritt (2) den Gasgehalt einiger festen Substanzen, die in die Zusammensetzung des Bodens eingehen, nach längerem Aussetzen derselben an die Luft bestimmt. Bei Seinen Versuchen, deren Resultate in Bezug auf die Menge und Natur der absorbirten Gase etwas von denen Blumtritt's abweichen, ergaben Eisenoxyd- und Thonerdehydrat bedeutende Mengen von Gas, an Kohlensäure besonders reich (3). Beide Oxyde besitzen die Eigenschaft, in einer Kohlensäureatmosphäre noch mehr Kohlensäure aufzunehmen, die sie an der Luft oder in Berührung mit Wasser wieder abgeben. Solches mit Kohlensäure gesättigte Eisenoxyd (nicht aber Thonerde) wirkt daher in Berührung mit Wasser auflösend auf kohlens. Kalk. — Kohlens. Kalk, Thon und Sand absorbiren keine Kohlensäure; kohlens. Magnesia und Bitterspath, wie es scheint, eben so wenig. Aus Sand wurde durch Erhitzen nur atmosphärische Luft erhalten, aus Thonerde dagegen ein an Stickstoff reicheres (83 Vol.-pC. desselben enthaltendes) Gemenge. 200 CC. Humus gaben 94,6 CC. Gas mit 47,9 pC. Kohlensäure. — Döbrich hat ferner einige Bodenarten in derselben Weise untersucht. Verschiedene Kalkböden gaben von 100 Grm. 26 bis 54 CC. Gas von schwankender Zusammensetzung (CO_2, O und N enthaltend), Thonböden 24 bis 46 pC.,

(1) Annalen der Landwirthschaft LII, 181, 275. Vgl. ferner Bemerkungen von E. Reichardt über denselben Gegenstand, Annalen der Landwirthschaft LII, 285; Zeitschr. analyt. Chem. VII, 186. — (2) Jahresber. f. 1866, 53. — (3) 100 Grm. lufttrockenes Eisenoxydhydrat ergaben 831 CC. Gas mit 95,7 pC. Kohlensäure; 100 Grm. Thonerdehydrat 510 CC. mit 88 pC. Kohlensäure.

Sandböden 20 bis 49 CC. Bei den letzteren war ein Zusammenhang zwischen dem Kohlensäuregehalt des Gases und dem Gehalt des Sandes an Eisenoxyd und organischer Substanz erkennbar.

Bodenkunde.

R. Warington (1) hat bei einigen Versuchen über das Verhalten von Eisenoxyd- und Thonerdehydrat zu Salzlösungen gefunden, dafs beide Oxyde aus Lösungen von kohlens. Kali, schwefels. und salpeters. Ammoniak und Chlorammonium, die Thonerde in geringerem Grade auch aus Lösungen von schwefels. Kali, die Säure in gröfserem Verhältnifs als die Base aufnehmen (2), so dafs die rückständige Flüssigkeit stark alkalisch wird. Der Lösung des schwefels. Ammoniaks entzog Thonerdehydrat auf 10 Aeq. Ammoniak 28 Aeq. Schwefelsäure. — Versuche mit verschiedenen Bodenarten von bekannter Zusammensetzung, die mit einer Lösung von phosphors. Kalk in kohlens. Wasser behandelt wurden, ergaben ferner in Uebereinstimmung mit Warington's früherer Untersuchung (3), dafs die Phosphorsäure von dem Gehalt des Bodens an Eisenoxyd und Thonerde gebunden wird. Wird gleichzeitig auch Kalk aufgenommen, so beruht diefs auf einer besonderen Wirkung des Bodens auf den durch die Zersetzung des Phosphats gebildeten kohlens. Kalk.

W. Schütze (4) hat den Phosphorsäuregehalt einiger Sandböden von Kiefernwaldungen bestimmt und (der forstlichen Eintheilung in Ertragsklassen entsprechend) im Durchschnitt je mehrerer Proben in Kieferboden :

II. Klasse	III. Klasse	IV. Klasse	V. Klasse
0,0567	0,0559	0,0416	0,0355 pC.

Phosphorsäure gefunden (5). Boden, dem die Waldstreu zeitweilig entzogen wird, enthält noch erheblich geringere Mengen.

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 1; J. pr. Chem. IV, 316; Zeitschr. Chem. 1868, 253. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1865, 804. — (3) Jahresber. f. 1866, 167. — (4) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 332. — (5) Die Bo-

Dünger und Düngerwirkung.

Um thierische Abfälle jeder Art als Dünger nutzbar zu machen, erhitzt Boucherie (1) dieselben mit 1/6 bis 1/5 ihres Gewichtes concentrirter Salzsäure bis zur Bildung einer gleichförmigen breiigen Masse und setzt dieser phosphors. Kalk (zur Sättigung der freien Säure), salpeters. Kali und schwefels. Natron zu. Der flüssige Antheil wird dann von dem festen getrennt und der letztere getrocknet. — Laureau (2) beschrieb die Bereitung von Dünger (*engrais de mer*) aus Seepflanzen, Fischen und Meeresschlamm (3).

A. Bobierre (4) machte Mittheilung über Guano von der Halbinsel Mexillones (Bolivien). In einer direct von dem Fundort erhaltenen Probe desselben [deren Phosphorsäuregehalt im Ganzen 33 pC. betrug, 71,5 pC. Tricalciumphosphat entsprechend (5)] fand Er weiſse krystal-

denproben waren unterhalb der oberen humusreichen Schichte genommen. Um die nur schwierig erfolgende vollständige Extraction der Phosphorsäure zu erreichen, fand Schütze längeres Erhitzen der Proben mit Salpetersäure unter Druck zweckmäſsig. 200 Grm. der lufttrockenen Erden wurden in langhalsigen Kolben von schwer schmelzbarem Glase mit etwa 3/4 Liter concentrirter Salpetersäure bis zur Zerstörung der organischen Substanz, und hierauf, nachdem der Hals zugeschmolzen war, noch 72 Stunden im Luftbade auf 160° erhitzt. Der mit kochendem Wasser ausgewaschene Rückstand gab dann bei nochmaliger Behandlung mit Salpetersäure keine Phosphorsäure mehr ab. Bei Gegenversuchen durch Erhitzen mit Salpetersäure im offenen Kolben wurde selbst durch sechstägige Dauer der Behandlung nicht alle Phosphorsäure gelöst. Kalte Salzsäure zieht nach Schütze nur etwa die Hälfte der Phosphorsäure aus Bodenarten aus. — (1) Ann. chim. phys. [4] XIII, 199; J. pharm. [4] VIII, 115; Dingl. pol. J. CXC, 325. — (2) Compt. rend. LXVII, 718. — (3) Auch über die Benutzung der Maikäfer zur Düngung wurde Mittheilung gemacht, aus Würtemberg. Wochenblatt f. Forst- u. Landwirthschaft 1868, Nr. 18 in Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 343. — (4) Compt. rend. LXVI, 543; Chem. Centr. 1868, 864; Dingl. pol. J. CXC, 174. — (5) Nach Analysen von Baudrimont (Jahresber. f. 1867, 927), Bobierre und dem Conservatoire des arts et métiers zu Paris enthält dieser Guano, wie er im Handel vorkommt, 34 bis 56 pC. phosphors. Kalk, etwa 18 pC. organische Materien und Wasser, ferner

linische, aus monoklinometrischen Säulchen bestehende Aggregate, welche, von etwa 7 pC. fremder Substanzen abgesehen, die der Formel $3 MgO, PO_5 + 7 HO$ entsprechende Zusammensetzung ergaben.

Dünger und Düngerwirkung.

v. Gise und W. Fleischmann (1) berichteten über in gröfserem Mafsstabe ausgeführte Düngungsversuche auf unproductivem Alpenboden.

F. Jean (2) findet wie Velter (3), dafs das zum Düngen angewendete Chlornatrium im Boden in kohlens. Natron übergeht und zwar durch Umsetzung mit doppeltkohlens. Ammoniak.

W. L. Clasen (4) fand die Düngung der Zuckerrüben mit geringhaltigem Kalisalz (hauptsächlich aus Chlornatrium, mit Chlormagnesium, schwefels. Kali und Chlorkalium bestehend) nachtheilig. Der Ernteertrag war zwar erhöht, der gewinnbare Zucker aber verringert.

P. P. Dehérain (5) hat bei der Fortsetzung Seiner Versuche (6) ähnliche Resultate wie früher erhalten. Auf einem Boden, der nur Spuren löslicher Kalisalze (in einem Kilogrm. nicht bestimmbar) enthielt und der gleichwohl ohne alle Düngung 155 Hektoliter Kartoffeln auf dem Hektar lieferte, wurde der Ertrag an Kartoffeln und an Runkelrüben weder durch Düngung mit Kalisalzen, noch durch Düngung mit Mischungen von Kali- und Ammoniaksalzen mit Phosphorguano erhöht (reine Kalisalze gaben ein geringes Minus, zusammengesetzte Dünger ein geringes Plus, wahrscheinlich nur in Folge von Verschiedenheiten des Bodens); für Waizen erwiesen sich dagegen dieselben Dünger wirksam und ökonomisch nützlich. Dehérain stellt auf Grund dieser Resultate den Satz

schwefels. Kalk, Chlornatrium und geringe Mengen anderer Bestandtheile. — (1) Landwirthsch. Vers.-Stat. X, 230, 269. — (2) Compt. rend. LXVI, 367; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 157. — (3) Jahresber. f. 1867, 929. — (4) J. pr. Chem. CV, 183. — (5) Compt. rend. LXVI, 322, 494; Bull. soc. chim. [2] X, 91. — (6) Jahresber. f. 1867, 928.

Dünger und Düngerwirkung.

auf, dafs die Zusammensetzung der Asche einer Pflanze Nichts über die Mineralsubstanzen lehre, die ihr zu ihrer Entwickelung durch den Dünger zuzuführen sind.

Pinkus und J. Röllig (1) haben über die Wirkung des schwefels. Kalks und der schwefels. Magnesia auf Ackerboden, insbesondere über den Einflufs derselben auf die Entwickelung des Klee's weitere Versuche mitgetheilt, welche sich den Untersuchungen von Pinkus (2), Liebig (3) und Dehérain (4) anschliefsen und deren Ergebnifs bestätigen. Aus Gartenerde nahm gesättigte Gypslösung fast viermal so viel Magnesia und doppelt so viel Kali auf als reines Wasser. Unverwitterter Feldspath wurde von derselben nicht angegriffen. Düngungsversuche mit Gyps und schwefels. Magnesia blieben zwar wegen Ungunst der Witterung oder wegen völliger Erschöpfung des Bodens ohne günstigen Erfolg, ergaben aber die folgenden bemerkenswerthen Resultate. Gypsdüngung erhöhte, ohne den Ertrag wesentlich zu vermehren, den Wassergehalt des Klee's und in der trockenen Pflanze den Gehalt an Zellstoff, Proteïn und Asche. Düngung mit schwefels. Magnesia gab etwas höheren Ertrag als Gypsdüngung und zwar mit geringerem Wassergehalt als der des ungedüngten Klee's. Den gröfsten Kalkgehalt hatte die Asche des ungedüngten Klee's, einen etwas geringeren ergab der mit schwefels. Magnesia und den kleinsten der mit Gyps gedüngte. Der Gehalt an Schwefelsäure und an Phosphorsäure war in dem mit den Sulfaten gedüngten Klee vermehrt; der Gehalt an Kali stieg mit der Verringerung des Kalks; er war am kleinsten in der nicht gedüngten, etwas gröfser in der mit Magnesiasalz und am gröfsten in der mit Gyps gedüngten Pflanze. Deutlich traten die Wirkungen des

(1) Landwirthsch. Vers.-Stat. X, 402, 511. — (2) Jahresber. f. 1863, 754. — (3) Ebendaselbst, 755. — (4) Ebendaselbst und Jahresber. f. 1865, 805.

Gypses übrigens nur hervor, wenn derselbe im Herbst auf das Feld gebracht worden war.

Pflanzenentwickelung in Lösungen.

E. Wolff (1) berichtete über Vegetationsversuche mit Hafer in wässerigen Lösungen. In Lösungen, welche 1 pro mille der erforderlichen, nach der Zusammensetzung der Haferasche berechneten Nährstoffe enthielten, gediehen die Pflanzen bei öfterer Erneuerung der Flüssigkeit und sorgfältiger Wartung sehr gut. Ein Same ergab 30 bis 40 Halme mit bis zu 572 ausgebildeten schweren Samen, im Ganzen im Maximum 81 Grm. trockene Pflanzensubstanz, oder das 2360fache vom Gewicht des Samens. Das Gewichtsverhältnifs zwischen Körnern und Stroh schwankte von 1 : 1,62 bis 1 : 6,14. Die Asche betrug 4,5 bis 5 pC. der trockenen Pflanzensubstanz, während der gewöhnliche Feldhafer nur 2,24 pC. Asche ergiebt. Die Asche der Körner (I) war erheblich reicher an Phosphorsäure und ärmer an basischen Stoffen als die der Samen des Feldhafers nach dem Mittel (II) der vorhandenen Analysen.

(Ia. in der normalen Lösung gezogene Samen; Ib. Samen, gezogen in einer Lösung, in welcher das Kali theilweise durch Natron ersetzt war.)

Zusammensetzung der Körnerasche :

	Fe_2O_3	Cl	SO_3	PO_5	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
Ia.	2,18	0,93	4,03	52,01	3,57	9,91	28,67	0,12	101,20*)
b.	1,91	0,91	5,13	51,07	2,85	10,24	27,57	0,26	99,76**)
II.	—	—	3,00	39,00	7,2	13,7	30,0	7,1	100,00.

*) Nach Abzug von 0,22 Sauerstoff.

**) Nach Abzug von 0,21 Sauerstoff.

Die Asche der Körner änderte ihre Zusammensetzung auch dann nicht wesentlich, wenn in der Lösung der Kalk theilweise durch Magnesia ersetzt wurde; die Asche des Strohs wurde dagegen durch Aenderungen der Nahrung erheblich in ihrer Zusammensetzung modificirt. Lösungen

(1) Landwirthsch. Vers.-Stat. X, 349.

Pflanzenentwickelung in Lösungen.

von gröfserer Concentration als 1 pro mille ergaben keinen höheren Betrag an Pflanzensubstanz, aber einen etwas höheren Aschengehalt. In Lösungen, welche statt des Kalkes Kali oder Magnesia enthielten, starben die Pflanzen ab; in solchen, in denen alles Kali durch Natron ersetzt war, fand nur eine kümmerliche Vegetation statt. — Bezüglich der einzelnen Versuchsergebnisse müssen wir auf die Abhandlung verweisen.

W. Hampe (1) hat eine Reihe von Vegetationsversuchen mit Maiskörnern in wässerigen Lösungen ausgeführt, welche aufser den übrigen zur Pflanzenernährung erforderlichen Substanzen als Stickstoffquelle Ammoniaksalze, Harnsäure, Hippursäure oder Glycocoll enthielten. Es ergab sich dabei, dafs Glycocoll zur Erzeugung der stickstoffhaltigen Pflanzensubstanz eben so gut geeignet ist als Salpetersäure. Harnsäure schien unter den Bedingungen der Versuche kein Nährstoff zu sein; Hippursäure zeigte sich dagegen sehr wirksam, vielleicht jedoch nur in Folge der Zersetzung in Benzoësäure und Glycocoll, die unter Schimmelbildung nach kurzer Zeit erfolgte. Bei Anwendung von Ammoniaksalzen in concentrirter oder verdünnterer Lösung wurden die Keimpflänzchen bald bleichsüchtig, erholten sich aber in reinem Wasser und producirten später in der Lösung des Ammoniaksalzes keimfähige Samen. Ganz jungen Pflanzen scheinen demnach Ammoniaksalze nicht zuträglich zu sein.

Nahrungsmittel. Fütterungsversuche.

V. Hofmeister (2) hat Seine Fütterungsversuche (3) mit Schafen fortgesetzt.

(1) Landwirthsch. Vers.-Stat. X, 175. — (2) Landwirthsch. Vers.-Stat. X, 281. — (3) Jahresber. f. 1867, 929.

Getreide.

A. Müller (1) beschrieb Versuche über das Trocknen des Getreides mittelst eines eigenthümlichen Apparates.

J. W. Gunning (2) analysirte friesisches Buchwaizenmehl (I), französisches (II) und holsteinisches (III) mit folgendem Resultat :

	I	II	III
Wasser	15,39	15,29	15,17
Unorgan. Substanzen	1,08	0,94	0,82
Fett	1,98	1,96	1,63
Eiweifsstoffe	9,96	9,16	8,63
Stärkmehl *)	59,84	61,35	62,62
Cellulose	11,75	11,29	8,63
	100,00	99,99	97,50.

*) Aus der Differenz berechnet; in den Zahlen für III liegt demnach ein Irrthum.

Stärke.

G. Lindenmeyer (3) fand käufliche Stärke von süfsem Geschmack in 100 Th. (lufttrocken) bestehend aus:

Stärkmehl	Zucker	X *)	Wasser
78,51	1,60	2,03	17,86.

*) Andere in Wasser lösliche Substanzen.

In einer anderen, sauer schmeckenden Stärkesorte fand Derselbe 0,28 pC. Milchsäure.

Brod.

J. v. Liebig (4) giebt für die Bereitung von Kleienbrod ohne Gährung die folgende Vorschrift. Man mischt ein Zollpfund Getreideschrot (2 Th. Roggenschrot und 1 Th. Waizenschrot) mit 5 Grm. doppelt-kohlens. Natron und 10 Grm. Kochsalz innig, setzt etwa $^1/_5$ der Mischung bei Seite und verarbeitet den Rest mit 20 CC. Salzsäure (spec. Gew. 1,063) und 345 CC. Wasser zum Teig, dem man zuletzt das zurückgestellte Fünftel des Mehls zusetzt. Die Laibe werden dann geformt und gebacken. Da bei

(1) Landwirthsch. Vers.-Stat. X, 188. — (2) Scheikundige Bijdragen uit het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam I, 108; Zeitschr. Chem. 1868, 371. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 131. — (4) Aus der Allgemeinen Zeitung vom 11. Januar 1868 in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 183; ferner ebendaselbst CLXXXVII, 346; N. Repert. Pharm. XVIII, 94; J. pharm. [4] VII, 391.

Brod. dieser Bereitungsweise der durch die Gährung des Teigs veranlafste Verlust vermieden wird, so erhält man aus 100 Pfund Mehl etwa 10 Pfund Brod mehr (im Ganzen 150 Pfund) als nach dem gewöhnlichen Verfahren. Solches Brod ist schmackhaft und, da das Schrotmehl alle nährenden Bestandtheile der Körner enthält, auch nahrhafter als das aus gewöhnlichem Mehl gebackene; es besitzt keine Neigung zum Schimmeln. Gleichwohl scheinen die dunkle Farbe und das grobe Ansehen desselben seiner Einführung hinderlich zu sein. — Für Brod aus gewöhnlichem weifsem Mehl empfiehlt Liebig (1) das Horsford'sche Backpulver (2) mit einem Zusatz von Chlorkalium (das sich mit dem doppelt-kohlens. Natron zu doppelt-kohlens. Kali und Chlornatrium umsetzt). Zu 100 Pfund Mehl sind erforderlich 446 Grm. doppelt-kohlens. Natron, 395 Grm. Chlorkalium und 1338 Grm. Säurepulver (wenn 1 Th. doppelt-kohlens. Natron 3 Th. dieser aus saurem phosphors. Kalk und Stärke bestehenden Mischung sättigt). Das mit diesem Pulver innig gemischte Mehl wird mit Wasser zum Teig verarbeitet und ist dann zum Backen fertig. So bereitetes Brod ist dichter als das gewöhnliche Bäckerbrod. Verfährt man in der Weise, dafs man die eine Hälfte des Mehls mit Wasser verarbeitet, worin das Säurepulver vertheilt ist, die andere mit Wasser, in welches das alkalische Pulver eingetragen wurde und schliefslich beide Teige zusammenknetet, so ist das gebackene Brod vom schönsten Ansehen.

Oblaten. F. Goppelsröder (3) fand bei der Untersuchung von Oblaten die rothen meistens durch Mennige, die gelben durch chroms. Bleioxyd gefärbt und die weifsen zum Theil mit Bleiweifs versetzt; die übrigen Farben waren nicht giftig.

(1) Aus der Allgemeinen Zeitung 1868, Nr. 353 in Dingl. pol. J. CXCI, 160. — (2) Jahresber. f. 1860, 703. Vgl. auch Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 416. — (3) J. pr. Chem. CV, 121.

Runkelrüben.

Mehais (1) untersuchte den Zusammenhang der Form, Behaarung und des specifischen Gewichtes der Runkelrüben mit ihrem Zuckergehalt.

Zucker.

Payen (2) hat über das Extractionsverfahren von Champonnois (3) günstig berichtet und zugleich einige Erläuterungen über dasselbe gegeben. Der bei einer ersten Operation wie gewöhnlich erhaltene Saft wird nach dem Verfahren von Possoz und Périer (4) geschieden, zur Füllmasse verkocht und der aus dieser abgeflossene Syrup, bis zum spec. Gew. 1,040 (dem des rohen Saftes gleich) verdünnt, dem Rübenbrei einer zweiten Operation zugesetzt. Man erwärmt die Mischung auf 70°, läfst abtropfen und prefst aus. Der so gewonnene Saft liefert wieder Füllmasse und Syrup, der einem dritten Breiantheil zugesetzt wird. Nach eilfmaliger Wiederholung dieses Verfahrens war die letzte Krystallisation eben so reichlich und gab einen eben so leicht abfliefsenden Syrup wie die erste. Besondere Versuche zeigten, dafs die Rübenfaser in der Wärme einen gröfseren Theil der Eiweifssubstanzen und der Salze des Saftes zurückhält als in der Kälte. Payen fand in dem wie gewöhnlich erhaltenen Prefsrückstand (I) und in dem nach Champonnois' Verfahren (II) im trockenen Zustand in 100 Th. :

	I	II
Zucker	48,5	31,5
Salze	8,5	6,5.

L. Morgenstern (5) bewirkt die Scheidung des Rohsaftes durch schwefels. Magnesia. Eine Beschreibung Seines Verfahrens ist bis jetzt nicht gegeben.

Zum Raffiniren der Rohzucker behandelt C. Woes-

(1) Compt. rend. LXVI, 556. — (2) Bull. soc. chim. [2] XI, 264; aus Bull. de la société d'encouragement 1868, Juli, 413 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 498. — (3) Jahresber. f. 1867, 934. — (4) Jahresber. f. 1860, 704. — (5) Dingl. pol. J. CXC, 479.

Zucker. tyn (1) dieselben bei 20 bis 30° mit einer, je nach ihrer Färbung von einigen Tausendteln bis zu einigen Procenten steigenden Menge Kalk in der Form von dünnem Brei, dann bis zur völligen Sättigung des Kalks mit Kohlensäure, erhitzt zum Sieden und filtrirt. Die so erhaltenen Lösungen sollen klar und eben so farblos sein als die mit Blut oder Eiweifs behandelten, keinen Beigeschmack haben und sich gut versieden. Woestyn nimmt an, dafs die gelösten färbenden Substanzen mit dem kohlens. Kalk bei dessen Bildung eine Verbindung eingehen, die durch überschüssige Kohlensäure nicht zersetzt werde.

Boivin und Loiseau (2) schlagen für die Abscheidung des Zuckers aus Syrupen oder Melassen das folgende Verfahren vor. Man setzt dem Syrup eben so viel Kalk (als breiiges Hydrat) zu als sein Zuckergehalt beträgt, leitet unter Umrühren Kohlensäure ein, bis sich ein reichlicher Niederschlag gebildet hat, fügt dann allmälig Kalkwässer zu (auf 120 Kil. Zucker und 120 Kil. Kalk 20 Liter) und unterbricht den Kohlensäurestrom, wenn die Flüssigkeit im Liter noch etwa 3 Decigrm. Kalk gelöst enthält. Man erwärmt nun auf etwa 75° und filtrirt. Der Niederschlag ist in schwachem Kalkwasser unlöslich und besteht nach den genannten Chemikern aus 43 Th. Zucker, 40 Th. Kalk und 17 Th. Kohlensäure. In der Flüssigkeit bleiben die Salze und ein um so gröfserer Antheil des Zuckers gelöst, je weniger concentrirt der Syrup war (20 pC. bei Melassen, 50 pC. bei Rübensäften). Sie soll bei späteren Operationen zum Verdünnen der Mischung oder zum Löschen des Kalks benutzt werden. — Ueber Dubrunfaut's Verfahren (3), den Zuckergehalt der Melassen

(1) Compt. rend. LXVI, 891. — (2) Aus Armengaud's génie industriel 1868, 21 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 501. — (3) Jahresber. f. 1865, 890; f. 1867, 936.

Zucker.

durch Dialyse zu gewinnen, liegen weitere Berichte vor von L. Taussig (1) und C. Stammer (2).

E. Monnier (3) machte Mittheilung über das Bleichen der Rohzucker mittelst gasförmiger schwefliger Säure.

Zur raschen (annähernd richtigen) Ableitung des Zuckergehaltes aus dem specifischen Gewicht einer Zuckerlösung giebt E. F. Anthon (4) die folgende Tabelle :

Dichte	*Zusammensetzung* in 100 Thl. der bei 17°,5 gesättigten Zuckerlösung :		
	Zucker	Nichtzucker	Wasser
1,3300	66,66	0	33,34
1,3322	64,85	2,66	32,49
1,3384	63,70	5,29	31,01
1,3446	62,65	7,76	29,68
1,3509	61,42	10,13	28,45
1,3572	60,28	12,48	27,24
1,3636	59,14	14,67	26,19
1,3700	58,00	16,82	25,18
1,3764	56,85	18,87	24,28
1,3829	55,70	20,77	25,53
1,3894	54,56	22,59	22,85
1,3959	53,42	24,36	22,22
1,4025	52,28	25,98	21,74
1,4092	51,14	27,56	21,30
1,4059	50,00	29,00	21,00

Weitere Angaben von Anthon beziehen sich auf die wahrscheinliche Ursache der Melassebildung (5), auf Versuche, den Rohzucker durch Decken mit reineren Syrupen vollständig zu raffiniren (6), auf das specifische Gewicht der bei 17°,5 gesättigten Zuckerlösung (7) und auf die Be-

(1) Aus Verhandlungen und Mittheilungen des niederösterreichischen Gewerbevereins 1868, Nr. 10 und 16 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 143. — (2) Aus Stammer's Jahresber. für Zuckerfabrikation VII, 304 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 154. — (3) Aus Journal des fabricants de sucre IX, 17 in Bull. soc. chim. [2] X, 327; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 503; Chem. News XVII, 234. Eine Zusammenstellung der auf die Extraction und Raffinerie des Zuckers bezüglichen Veröffentlichungen findet sich in Chem. Centr. 1868, 993. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 135; Chem. Centr. 1868, 1007. — (5) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 139; Chem. Centr. 1868, 998. — (6) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 247. — (7) Ebendaselbst, 246.

Zucker. rechnungsweise der Analysen von Zuckerproducten (1). Wir müssen bezüglich derselben auf die Abhandlungen verweisen.

C. Stammer (2) beschrieb einen Trockenapparat zur Bestimmung des Wassergehaltes von Füllmassen und Syrupen. Taussig (3) besprach das bei der Melassimetrie (4) einzuhaltende Verfahren; C. Stammer (5) eine Methode für die Berechnung der Ausbeute in Zuckerfabriken.

M. Jacobsthal (6) hat die Löslichkeit einiger schwer löslichen Salze — des kohlens., schwefels., oxals., citrons. und basisch-phosphors. Kalkes und der kohlens. Magnesia — in Zuckerlösungen von verschiedenem Gehalt bestimmt und gefunden, dafs mit Ausnahme der kohlens. Magnesia alle diese Salze sich in Zuckerlösungen weniger als in reinem Wasser lösen, und zwar um so weniger, je concentrirter die Zuckerlösungen sind (7). Bezüglich der von Ihm gefundenen Zahlenwerthe verweisen wir auf die Originalabhandlung.

Knochenkohle. V. Wallace (8) theilte Beobachtungen über Bereitung und Zusammensetzung der Knochenkohle mit. E. F. Anthon (9) fand, dafs sowohl Knochenkohle als die sich

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 244. — (2) Dingl. pol. J. CXC, 474. — (3) Bull. soc. chim. [2] IX, 76. — (4) Jahresber. f. 1867, 932. — (5) Dingl. pol. J. CXC, 402. — (6) Aus Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie im Zollverein 1868, 649 in Zeitschr. Chem. 1869, 150. — (7) Vgl. in Bezug auf schwefels. Kalk die entgegenstehenden Angaben von Sostmann, Jahresber. f. 1867, 935. — (8) Chem. News XVII, 249; J. pr. Chem. CV, 314. — (9) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 72; Chem. Centr. 1868, 1003. Anthon beschreibt an dieser Stelle noch einige auf das Verhalten der Kohle zu Farbstoffen bezügliche Versuche. Knochenkohle, die mit Cochenille- oder Fernambucroth gesättigt war, gab bei successivem erschöpfendem Waschen mit Wasser, Zuckerlösung, schwacher und concentrirter Sodalösung an jedes dieser Lösungsmittel einen Theil und an Aetzlauge den Rest des absorbirten Farbstoffs ab.

Knochenkohle.

ganz ähnlich verhaltende Braunkohle, der bisherigen Annahme entgegen, in verdünnten Zuckerlösungen ein gröfseres Absorptionsvermögen für fremde Substanzen hat, als in concentrirten. Derselbe (1) hält überhaupt die Knochenkohle in der Zuckerraffinerie für entbehrlich. Nach Versuchen von C. Stammer (2) giebt die Betriebsknochenkohle an Salzsäure nicht die für diese berechnete Menge von Kalk ab; statt 2,01 pC. kohlens. Kalk wurden in einer Versuchsreihe (neben Spuren von phosphors. Kalk) nur 1,26 pC., statt 6,2 pC. in einer anderen nur 2,8 pC. ausgezogen, überhaupt aber um so mehr, je feiner die Kohle zertheilt war. Durch die Behandlung mit Säure wird das Entfärbungsvermögen der Kohle erhöht, jedoch nicht proportional dem entzogenen Kalk. Da sie nach dem Glühen schon durch Behandlung mit schwach angesäuertem Wasser (wodurch fast kein Kalk gelöst wird) ein (um $^1/_{10}$ und darüber) gröfseres Entfärbungsvermögen erhält und auch durch blofses Zerkleinern wirksamer wird, so scheint die Entkalkung für diese Eigenschaft von geringerer Bedeutung zu sein als der Aggregatzustand und die Beschaffenheit der Oberfläche.

Malz.

J. C. Lermer (3) hat einige Versuche über den Einflufs der Dauer des Weichprocesses auf die Ausbeute an Malz veröffentlicht. Zusatz von 0,1 pC. Schwefelsäure zum Weichwasser verringerte dieselbe um etwas (und zwar besonders den Dextringehalt); ein Zusatz von 0,5 pC. Chlorkalk, bestimmt der Schimmelbildung zu begegnen, zeigte diese Wirkung nicht. — Lermer hat hierbei beobachtet, dafs die Zellwände der keimenden Gerste resorbirt werden, „sodafs der Zelleninhalt frei zu Tage tritt und dem saccharificirenden Einflufs der Diastase zugänglich wird."

(1) Dingl. pol. J, CLXXXIX, 137; Chem. Centr. 1868, 1001. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 64; Chem. Centr. 1868, 1002. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 324; Chem. Centr. 1868, 1029.

Bier.

C. Prandtl (1) machte Mittheilung über die Untersuchung des Biers und den Vergährungsgrad der Münchener Sommerbiere.

J. Gschwaendl (2) hat die von Reischauer (3) festgestellte Thatsache, dafs bei der Gährung der Bierwürze ein erheblicher Theil ihres Dextringehaltes zur Alkoholbildung beiträgt, durch eine Reihe von Bestimmungen bestätigt, welchen wir die auf das Verhältnifs zwischen Dextrin, Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) und Alkohol bezüglichen Daten entnehmen. Die untersuchten Würzen und Biere waren nach folgenden Braumethoden erhalten. I Decoctionsverfahren; II Bock; III Satzverfahren; IV sogen. englisches Verfahren; V mit Stärkmehlzusatz (50 Pfund auf 500 Pfund Malz); VI Infusionsverfahren. Es betrug :

	in der Würze :					
der Procentgehalt	I	II	III	IV	V	VI
an Zucker	4,85	7,10	4,37	5	5,31	5,26
an Dextrin	6,24	8,60	7,61	7,7	6,23	6,68
	in der vergohrenen Würze (nach der Bottichgährung) :					
an Alkohol	2,81	3,38	2,94	2,96	3,03	3,13
an Zucker	1,58	2,32	1,46	1,68	1,59	1,33
an Dextrin	4,61	6,91	4,77	5,26	4,56	4,80.

Berechnet man den dem Alkohol entsprechenden Zucker nach der Gay-Lussac'schen Gleichung (180 Th. $C_{12}H_{12}O_{12}$: 92 Th. $C_4H_6O_2$), so ergeben sich für die vergohrenen Würzen folgende Werthe (mit a ist der für die Bildung des Alkohols verbrauchte, mit b der rückständige Zucker bezeichnet) :

	I	II	III	IV	V	VI
Alkohol	2,81	3,38	2,94	2,96	3,03	3,13
Zucker a)	5,50	6,61	5,75	5,79	5,93	6,12
b)	1,58	2,32	1,46	1,68	1,59	1,33
im Ganzen	7,08	8,93	7,21	7,47	7,52	7,45
Dextrin	4,61	6,91	4,77	5,26	4,56	4,80.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 396. — (2) N. Rep. Pharm. XVII, 577; Chem. Centr. 1868, 1031. — (3) Jahresber. f. 1862, 684.

Das Verhältnifs zwischen Zucker und Dextrin vor der Vergährung a) und nach derselben b) ist demnach, wenn der Alkoholgehalt des vergohrenen Productes auf Zucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) reducirt und das für die Umwandlung des Dextrins in Zucker erforderliche Wasser in Rechnung gebracht wird, das folgende :

Bier.

	I		II		III	
	a	b	a	b	a	b
Zucker	1	1,409	1	1,261	1	1,690
Dextrin	1,826	0,919	1,211	0,976	1,740	1,113
Wasser	0,041	—	0,026	—	0,069	—

	IV		V		VI	
	a	b	a	b	a	b
Zucker	1	1,469	1	1,374	1	1,405
Dextrin	1,457	1,034	1,171	0,834	1,270	0,305
Wasser	0,047	—	0,037	—	0,040	—

Wein.

L. de Martin (1) fand es für die Güte des Weins vortheilhaft, sowohl von dem gährenden Most als von dem vergohrenen Product die Luft abzuschliefsen (2).

Weingeist.

C. Zulkowski (3) beschrieb die Bestimmung der Ausbeute an Maischextract aus Malz und Getreide. — W. Schultze (4) hat nachgewiesen, dafs die in der Maische stets enthaltene Milchsäure durch die gewöhnliche Milchsäuregährung gebildet wird, deren Ferment aus dem Staub entsteht, welcher durch die Luft oder die angewandten Rohstoffe zugeführt wird. Das zuweilen in der Säurungsperiode eintretende heftige Aufgähren der Maische

(1) Compt. rend. LXVI, 863; Dingl. pol. J. CXCI, 411. — (2) Zur Conservirung des Weins fand eine von der französischen Regierung ernannte Commission nach de Lapparent's Bericht (Ann. chim. phys. [4] XV, 107; J. pharm. [4] IX, 43; Dingl. pol. J. CXCII, 245) Pasteur's Methode (Jahresber. f. 1865, 827) zweckmäfsig. Für den überseeischen Transport ist der wieder erkaltete Wein mit 1 pC. Alkohol zu versetzen. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 238; Chem. Centr. 1868, 942. — (4) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 501; CXC, 141.

Weingeist. ist nach Ihm ebenfalls nur eine intensivere Milchsäuregährung. Wenn es sich um die Gewinnung von Weingeist oder Prefshefe handelt, so ist diese Milchsäurebildung — durch Abkürzung der Säurungsperiode und Abkühlung — auf das geringste Mafs zu beschränken, weil sie die stickstoffhaltigen Nährstoffe der Alkoholhefe verbraucht und schon geringe Mengen von Milchsäure (2 pC.) die weitere Entwickelung der Alkoholhefe hindern. Selbst bei einem noch viel kleineren Gehalt wird die alkoholische Gährung verlangsamt und geschwächt.

W. Schultze (1) hat ferner über die Darstellung von Maisspiritus in grofsem Mafsstabe berichtet. Durch 64 stündige Gährung der mit Malz saccharificirten Maische (in welcher etwa der vierte Theil des Zuckers zurückblieb) erhielt Er eine Ausbeute, die auf 1 preufs. Pfund Maismehl 0,097 Quart Alkohol (2) (auf 1000 Grm. Mais 237 CC. Alkohol) entsprach. A. Bergsträfser (3), welcher Seine Erfahrungen über diesen Gegenstand ebenfalls beschrieben hat, erhielt vom Zollcentner Mais 30 bis 36 Liter 50 procentigen Weingeist. — Auch über die Gährung der Melasse und die Gewinnung von Weingeist aus derselben hat Schultze (4) Bemerkungen mitgetheilt.

F. Reiset (5) besprach die sogen. salpetrige Gährung, welche in Rübensaft und Melasse neben der alkoholischen zuweilen und namentlich dann eintritt, wenn der Saft nicht entschieden sauer ist. Die Alkoholbildung verlangsamt sich und hört nach Beendigung der reichlichen Entwickelung von salpetriger Säure ganz auf; der Zucker geht alsdann rasch in Milchsäure über. Diese Gährung findet

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 504; Chem. Centr. 1868, 1036. — (2) 1 preufs. Pfund = 467 Grm., 711; 1 preufs. Quart = 1145 CC. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 254; Chem. Centr. 1868, 1035. — (4) Dingl. pol. J. CXC, 69. — (5) Compt. rend. LXVI, 177; Chem. Centr. 1868, 939; Zeitschr. Chem. 1868, 224; Dingl. pol. J. CXC, 981; Bull. soc. chim. [2] X, 55.

Weingeist.

nicht statt, wenn der Saft eine Menge von freier Säure enthält, welche mindestens 3 Grm. Schwefelsäurehydrat im Liter entspricht. — Reiset glaubt, dafs die salpetrige Säure nicht durch Reduction der Salpetersäure, sondern durch Oxydation aus dem Ammoniakgehalt des Saftes entsteht, der nach Seiner Bestimmung durchschnittlich 0,634 Grm. im Liter beträgt. Th. Schlösing (1) vermuthet dagegen, dafs die Bildung der salpetrigen Säure duch Reduction von Salpetersäure erfolgt und theilt einige ältere Versuche mit, nach welchen die Salpetersäure durch faulende organische Substanzen, sobald die Mischung neutrale oder alkalische Reaction angenommen hat, unter Entwickelung von Stickoxydul und Stickoxyd (in faulendem Tabak nur von Stickoxydul) und in gleicher Weise auch bei der Milchsäuregährung des Zuckers zugesetzter Salpeter (unter Bildung von Stickoxyd *und* Stickoxydul aber ohne Entwickelung von Wasserstoff, wenn die Menge des Salpeters genügt) zersetzt wird (2). Durch Ansäuern kommen diese Reactionen zum Stillstand. — A. Béchamp (3) ist der Ansicht, dafs die Reduction der (gebundenen) Salpetersäure durch ein organisirtes Ferment (Microzyma) bewirkt wird. — Dubrunfaut (4) kam bei älteren Versuchen über denselben Gegenstand zu dem Resultat, dafs die sogenannte salpetrige Gährung immer eine Folge der Milchsäuregährung ist und dafs sie in den Melassen nur dann auftritt, wenn eine ungenügende Menge von Hefe angewendet wurde. Die gebildete Milchsäure zersetze die salpeters. Salze und die freie Salpetersäure werde dann in der Mischung zu Stickoxyd reducirt. Zusatz von Mineralsäuren vor der Gährung wirkt nach Ihm

(1) Compt. rend. LXVI, 237; Bull. soc. chim. [2] X, 56; Chem. Centr. 1868, 940; Dingl. pol. J. CXC, 583. — (2) Die Mischung für die Milchsäuregährung war mit doppelt-kohlens. Natron versetzt. — (3) Compt. rend. LXVI, 547; Chem. Centr. 1868, 941. — (4) Compt. rend. LXVI, 257; Chem. Centr. 1868, 941; Bull. soc. chim. [2] X, 54.

Weingeist. nur insofern vortheilhaft, als die saure Reaction der Flüssigkeit die Entwickelung der alkoholischen Hefe begünstigt.

W. Siemens (1) beschreibt einen von Siemens und Halske construirten Alkohol-Meſsapparat, welcher bestimmt ist, anzugeben, wieviel Spiritus seit einer letzten Beobachtung durch ihn geflossen ist und wie viel absoluter Alkohol in diesem enthalten war.

Hefe. Wie Payen (2) berichtet, fanden Champion und Pellet in Wiener Preſshefe (3) 75 pC. Wasser, 7,7 pC. Stickstoff und 3,46 pC. öliges, verseifbares Fett; die übrigen näheren Bestandtheile wurden nicht bestimmt. Die trockene Hefe gab 8,1 pC. Asche von der folgenden Zusammensetzung :

PO_5	SiO_2	KO	NaO	MgO	CaO	HO*)	Cl, SO_3	X**)
46,9	1,8	22,3	15,9	5,0	1,3	4,4	Spuren	2,4.

*) „Mit den Phosphaten verbundenes Wasser".
**) Eisenoxyd und nicht bestimmte Substanzen.

E. Ostersetzer (4) und J. J. Pohl (5) beschrieben die Verunreinigungen der Bierhefe.

Essig. M. Reimann (6) beschrieb einen von Singer construirten „Patent-Essig-Generator". Derselbe besteht im Wesentlichen aus mehreren über einander disponirten hölzernen Gefäſsen, die durch eine gröſsere Zahl von Röhren in Verbindung stehen. Das Essiggut flieſst durch diese Röhren hindurch und die Luft tritt durch seitliche Oeffnungen derselben ein. Der ganze Apparat ist in ein Glashaus eingeschlossen.

Wasser. W. Skey (7) fand bezüglich der Klärung trüben thonhaltigen Wassers durch Alaunlösung, daſs auch viele solche

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 295 mit Abbildung. — (2) Aus Dessen Précis de chimie industrielle, 5ème édition, Paris 1867 in Dingl. pol. J. CXC, 152; Chem. Centr. 1868, 1055. — (3) Jahresber. f. 1866, 884. — (4) Dingl. pol. J. CXC, 237. — (5) Dingl. pol. J. CXC, 486. — (6) Dingl. pol. J. CXC, 314 mit Abbildung. — (7) Chem. News XVII, 159.

Salze, welche durch Wasser nicht zersetzt werden, wie die alkalischen und alkalisch-erdigen Chloride, schwefels. Natron und andere dieselbe Wirkung haben. F. Schulze (1) beschrieb das Weichmachen von hartem Wasser mittelst Kalkhydrat und kohlens. Natron, und das Desinficiren und Trinkbarmachen schlechten Wassers (2) durch Behandlung mit wenig Kalkmilch und übermangans. Kali, Abscheidung des Kalks aus der geklärten Flüssigkeit durch doppeltkohlens. Natron und Neutralisiren mit Salzsäure.

Wasser.

Sogenanntes Milchextract, das zu Cham in der Schweiz durch Eindampfen der mit Rohrzucker versetzten Milch im Vacuum bis zur Honigconsistenz bereitet wird, fand C. Karmrodt (3) in 100 Th. bestehend aus :

Milch.

Butter	8,67	Rohrzucker	40,48
Proteïnsubstanzen	13,67	Unorgan. Substanzen	2,23
Milchzucker	10,82	Wasser	24,13.

Das (in zugelötheten Blechbüchsen verwahrte) Präparat ist eine extractförmige gelbliche Masse vom spec. Gew. 1,4038, in welcher unter dem Mikroscop neben den Butterkügelchen Krystalle von Rohrzucker und feine Gypsnadeln erkennbar sind und die an der Luft erst nach längerer Zeit ranzigen Geruch annimmt. In Wasser löst sie sich zu einer Mischung, die sich weniger leicht säuert als frische Milch, mit dieser aber (vom Zucker abgesehen) im Geschmack und im Verhalten beim Sieden übereinstimmt. Nach A. Vogel (4) scheidet die Lösung des Milchextractes beim Stehen nur wenig Rahm ab; ihr Gehalt an Harnstoff stimmt mit dem der frischen Milch (5) überein.

Nach Martin (6) läfst sich Fleisch in einer Atmo-

Conserviren des Fleisches.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 215. — (2) Ebendaselbst, 210. — (3) Arch. Pharm. [2] CXXXV, 218. — (4) N. Rep. Pharm. XVIII, 106. — (5) Jahresber. f. 1866, 747; f. 1867, 932. — (6) Compt. rend. LXVI, 369; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 334. Martin glaubt den Aether zur Conservirung menschlicher Leichname geeignet.

sphäre von Aetherdampf (durch Einwickeln in mit Aether getränkte Baumwolle und Verschlufs in zugelötheten Blechbüchsen) conserviren. So conservirtes Fleisch behält aber nach wiederholtem Waschen noch Aethergeruch und zerfällt beim Kochen zu losen Fasern.

Fleischbrühe.

J. v. Liebig (1) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs mit Fleischextract bereitete Fleischbrühe mit der gewöhnlichen nur dann verglichen werden kann, wenn beide dieselbe Menge extractiver Fleischbestandtheile enthalten. Gewöhnliche Fleischbrühe (1$^1/_2$ Liter aus 1 Pfund Fleisch mit Knochen, ohne weiteren Zusatz) ergab im Liter 7,699 Grm. bei 100° getrockneten Rückstand, welcher 62,6 pC. in 80procentigem Alkohol lösliche Bestandtheile enthielt. Ein Liter dieser Fleischbrühe entspricht demnach 8,55 Grm. amerikanischen Fleischextractes. Ein zweiter Versuch ergab für 1 Liter 7,2 Grm. amerikanisches Extract als Aequivalent. Ein Teller (300 CC.) der ersten Fleischbrühe entspricht demnach 2,565 Grm., ein Teller der zweiten 2,16 Grm. des amerikanischen Extractes. Den eigenthümlichen Geschmack der gewöhnlichen Fleischbrühe erhält die Lösung des Fleischextractes jedoch ebenfalls nur durch den für jene üblichen Zusatz von Fett, Kochsalz und Gemüsen. Liebig hat hierzu eine Vorschrift gegeben (2).

---

(1) Ann. Chem. Pharm. CXLVI, 133; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 259; Bull. soc. chim. [2] X, 509; J. pharm. [4] VII, 387. — Vgl. ferner über Fleischextract Bemerkungen von Poggiale in J. Pharm. [4] VII, 172 und von Vogel, aus Würtembergischer Staatsanzeiger durch polytechnisches Centralblatt 1867, 1194 in Chem. Centr. 1868, 399. — (2) Man bringt in 2 Quart (2,290 Liter) Wasser $^1/_2$ Pfund grob zerschlagene (Wirbel- oder Schenkelkopf-) Knochen oder auch 2 Loth Ochsenmark, setzt die Suppengemüse zu und kocht bis zum Weichwerden derselben. Die Knochen werden dann aus dem Gefäfs genommen und 20 Grm. amerikanisches Fleischextract nebst der nöthigen Menge Kochsalz zugesetzt.

Brennstoffe. Rothholz.

R. Fresenius (1) untersuchte das durch theilweise Verkohlung von Buchenholz dargestellte sogenannte Rothholz (2). Es hat eine braune Farbe, läfst sich wie gewöhnliches Holz bearbeiten, obwohl seine Festigkeit geringer ist und besitzt (die lufterfüllten Zwischenräume mit eingerechnet) das spec. Gewicht 0,54, während das des vollkommen trockenen Buchenholzes = 0,654 ist. Es ist sehr wenig hygroscopisch, sehr leicht entzündlich und verbrennlich. Die Analyse ergab :

C	H	O*)	Asche **)	Wasser	Summe
52,66	5,78	36,64	0,43	4,49	100,00.

*) Mit Spuren von Stickstoff. **) Kohlensäurefrei berechnet.

Die Wassermengen, welche durch die Verbrennung gleicher Gewichte dieses Rothholzes und trockenen Buchenholzes verdampft wurden, verhielten sich wie 100 : 54.

Holzkohle.

Um aus dem Holz eine gröfsere Menge von Kohle zu gewinnen und diese dem Hochofenbetrieb zugänglicher zu machen, empfiehlt Gillot (3) die Verkohlung in Retorten auszuführen und so langsam zu leiten, dafs dieselbe etwa 72 Stunden in Anspruch nimmt; die Ausbeute beträgt dann etwa 27 pC. vom Gewicht und 66 pC. vom Volum des Holzes. Gillot hat hierbei beobachtet, dafs das Holz sich schon bei 100° verändert und dafs die Verkohlung desselben mit einer Entwickelung von Wärme in seiner Masse verbunden ist, deren rasche Steigerung vermieden werden mufs, da sie die Bildung flüchtiger Producte begünstigt. Vom Beginn der Destillation steigt die Menge der Essigsäure im Destillat, erreicht bei 218° ihr Maximum (48 pC.), sinkt dann wieder und verschwindet kurz vor dem Ende der Verkohlung. Durch fractionirte Aufsammlung des Destillates wird demnach die Gewinnung der concentrirten

(1) J. pr. Chem. CIII, 86; Zeitschr. Chem. 1868, 526. — (2) Aus der Fabrik des Vereins für chemische Industrie zu Mainz. — (3) Compt. rend. LXVI, 231.

Säure erleichtert. Im Ganzen liefert das Holz bei langsamer Verkohlung 7 bis 8 pC. Essigsäurehydrat.

Torf. Steinkohle.

F. Goppelsröder (1) untersuchte gepreſsten Schweizertorf; J. Joffre (2) schottische bituminöse Kohle (Lanarkshire coal; Rigside coal).

A. Scheurer-Kestner (3) hat, zum Theil in Gemeinschaft mit Ch. Meunier, die Steinkohlen einer physikalisch-chemischen Untersuchung unterworfen, um für die Berechnung der mit diesem Heizmaterial unter Dampfkesseln zu erreichenden Effecte eine Grundlage zu gewinnen. Wir stellen im Folgenden von den, dem Jahre 1868 angehörenden Resultaten, die sich auf die Verbrennungsproducte und die Verbrennungswärme der Steinkohle und den Zusammenhang der letzteren mit der chemischen Zusammensetzung beziehen, die vollständigeren Reihen zusammen, indem wir bezüglich der angewandten Untersuchungsmethoden auf die Abhandlungen verweisen.

1. *Verbrennungsproducte der Steinkohle.* — Um ein Gas von der durchschnittlichen Zusammensetzung zu erhalten, wurden mehrere hundert Kilogramme der Steinkohle unter einem Dampfkessel und zwar unter Zulassung gemessener Luftvolume verbrannt, von dem in den Schornstein ziehenden Gasstrom während der ganzen Dauer der Verbrennung etwa $^1/_{1000}$ in einen Aspirator gesogen, und aus diesem die zur Untersuchung nöthigen Mengen in ein Quecksilbergasometer gefüllt. — In der folgenden Tabelle ist unter C-dampf derjenige Kohlenstoff aufgeführt, der in dem Gase als Ruſs und in der Form von Kohlenwasserstoffen enthalten ist, unter H sowohl der freie als der in Kohlenwasserstoffen enthaltene Wasserstoff. Beigesetzt sind die Mengen des in den verbrennlichen Gasen enthaltenen

(1) J. pr. Chem. CV, 120. — (2) Bull. soc. chim. [2] X, 8. — (3) Compt. rend. LXVI, 1047, 1220; LXVII, 659, 1002; Bull. soc. chim. [2] X, 101, 106, 439.

Kohlenstoffs und Wasserstoffs, beide ausgedrückt in Procenten des verbrannten Antheils. Steinkohle.

I bis VIII Steinkohle von Ronchamp; IX bis XIII Kohle von Saarbrücken und zwar IX und X von Friedrichsthal; XI von Duttweiler; XII von Louisenthal und XIII von Altenwald. — Auf den Quadratdecimeter Rostfläche wurde in der Stunde für VIII 166 Grm. Kohle, für VI 230 Grm., für I, IV, V 400 Grm., für II und III 470 Grm., für IX bis XIII 500 Grm., für VII 925 Grm. Kohle verbrannt.

	Zusammensetzung der Verbrennungsgase in 100 Vol.						Ueberschüssige Luft	Unverbrannter	
								Kohlenstoff	Wasserstoff
	N	CO_2	O	C-Dampf	H	CO	Vol.	pC.	pC.
I	80,38	14,87	1,41	1,15	1,85	0,84	6,66	18,8	23,7
II	80,60	14,16	2,18	0,98	1,11	0,97	10,47	18,5	18,5
III	80,66	14,63	2,80	0,49	0,56	0,86	13,32	11,9	10,5
IV	81,52	13,34	3,77	0,46	0,91	?	17,61	6,8	19,5
V	80,23	13,43	4,42	0,32	1,41	0,24	20,94	6,3	24,5
VI	80,34	12,89	5,53	0,28	0,96	?	26,18	4,6	22,3
VII	79,76	10,87	8,99	0,19	0,19	?	42,84	3,1	6,3
VIII	79,86	8,23	11,35	0,04	0,52	?	53,78	0,9	18,1
IX	80,09	13,75	4,59	0,71	0,86	?	21,85	10,1	18,1
X	80,72	11,30	7,43	0,29	0,26	?	35,29	5,1	4,9
XI	80,88	12,88	5,00	0,30	0,53	0,41	23,75	5,6	10,3
XII	80,44	11,91	6,67	0,18	0,15	0,65	36,17	7,5	2,9
XIII	80,75	13,80	3,38	0,92	0,55	0,60	16,06	17,6	9,2

Diese Zahlen zeigen, daſs in den Verbrennungsproducten die brennbaren Gase zwar in dem Maſse zunehmen, wie der Luftzutritt beschränkt wird, daſs sie aber auch bei groſsem Ueberschuſs an Luft (wohl wegen ungenügender Mischung) nicht vollständig verschwinden. Bei Anwendung von 8 bis 9 Cubikmeter Luft für 1 Kilogrm. der Steinkohle von Ronchamp gehen 6 bis 18 pC. des verbrannten Kohlenstoffs in die verbrennlichen Gase über, mit 10 bis 12 Cubikmetern Luft 4 bis 7 pC., bei noch stärkerem Luftzutritt nur 0,9 bis 4 pC. Für die Kohle von Saarbrücken ist dieser Verlust an Kohlenstoff noch gröſser, der an Wasserstoff dagegen kleiner. Der als Ruſs abgeschiedene Kohlenstoff (der in einer mit einem Asbestpfropfen versehenen Glasröhre gesammelt und als Kohlensäure bestimmt wurde) betrug bei starkem Luftzutritt für Kohle von Ronchamp 0,48 pC., bei schwächerem 1,27 pC. des verbrannten Kohlenstoffs, für Kohle von Saarbrücken etwa 2 pC.

Steinkohle.

2. *Zusammensetzung und Verbrennungswärme.* — Zur Bestimmung der Verbrennungswärme wurde die Steinkohle im Platingefäfs des Calorimeters in einem Strom einer Mischung gleicher Volume Luft und Sauerstoff verbrannt (mit reinem Sauerstoff wurde Rufs gebildet) und sowohl die in geringer Menge entweichenden brennbaren Dämpfe (welche durch Kupferoxyd verbrannt wurden) als der Rückstand von Coaks und Asche bestimmt und in Rechnung gebracht (1). — Die Tabelle A giebt die Zusammensetzung der Kohle im Ganzen, Tabelle B die der wasser- und aschenfreien Kohle und die für diese berechnete Verbrennungswärme.

I bis IV verschiedene Sorten Steinkohle von Ronchamp; V bis XI Steinkohle von Saarbrücken und zwar V von Duttweiler; VI von Altenwald; VII von Heinitz; VIII von Friedrichsthal; IX von Louisenthal; X von der Grube von der Heidt; XI von Sulzbach; XII Steinkohle von Blanzy, qualité tout venant Montceau; XIII von Blanzy, qualité petit Marlborough anthraciteux; XIV von Creuzot, qualité anthraciteuse.

A. Zusammensetzung der Steinkohlen in 100 Th.:							Von 100 Th. Kohlenstoff sind	
	C	H	N	O	Asche	Wasser	fix:	in flüchtigen Verbindungen enthalten:
I	76,4	4,4	1,0	3,0	15,0	0,2	80,7	19,3
II	73,1	3,8	1,0	4,9	16,2	1,0	81,0	19,0
III	76,2	4,0	1,0	5,9	12,8	0,66	81,7	18,3
IV	68,6	4,0	1,0	4,7	20,8	0,80	85,4	14,6
V	71,2	4,1	0,6	9,0	13,2	1,7	75,0	25,0
VI	69,3	4,3	0,6	9,8	13,5	2,5	76,3	23,7
VII	70,3	4,3	0,5	11,5	11,6	1,8	76,4	23,6
VIII	67,9	4,1	0,5	13,6	13,7	1,0	74,0	26,0
IX	64,7	4,3	0,5	14,6	12,3	3,6	73,0	27,0
X	70,64	4,54	11,65		10,46	2,71	—	—
XI	73,27	4,55	10,09		10,46	1,63	—	—
XII	66,60	4,43	13,72		10,28	4,97	—	—
XIII	67,04	3,62	6,38		20,95	2,01	—	—
XIV	87,36	3,47	3,85		3,63	1,76	—	—

(1) Der in den Coaks enthaltene Kohlenstoff wurde mit 8080 Wärmeeinheiten für den Gramm, der Wasserstoff mit 35000 Wärmeeinheiten und das Kohlenoxyd mit 2400 Wärmeeinheiten berechnet. — Für reine

Steinkohle.

B. Zusammensetzung

	der aschen- und wasserfreien Kohle, in 100 Th.:				der flüchtigen Bestandtheile d. Kohle, in 100 Th.:				Verbrennungswärme	
	C	H	N	O	C	H	N	O	Berechnet	Gefunden
I	89,9	5,0	1,3	3,7	63,4	18,6	4,9	13,1	8909	9163
II	88,4	4,4	1,2	6,0	59,1	15,5	4,2	21,1	8572	9081
III	87,4	4,5	1,1	6,9	56,0	16,3	4,0	23,7	8403	9117
IV	87,5	5,1	1,3	6,1	50,5	20,2	5,3	24,0	8398	8946
V	83,8	4,6	0,7	10,9	56,4	12,4	1,9	29,2	7972	8724
VI	83,1	4,7	0,7	11,8	53,8	13,0	1,9	31,3	7893	8633
VII	80,5	4,7	0,7	14,1	49,3	12,3	1,7	36,7	7619	8487
VIII	79,0	4,7	0,6	15,8	49,4	11,2	1,4	37,9	7405	8457
IX	76,9	4,7	0,6	17,8	47,8	10,8	1,4	40,0	7145	8215
X	81,56	4,98	13,46						7796	8462
XI	83,05	4,95	12,00						7654	8451
XII	76,96	5,01	18,03						7744	8325
XIII	87,02	4,72	8,26						8340	9100
XIV	92,36	3,66	3,98						8584	9412

Für sämmtliche Kohlen ist die gefundene Verbrennungswärme gröſser als die berechnete und zwar selbst dann, wenn bei der Berechnung der Sauerstoffgehalt nicht in Betracht gezogen und der Wasserstoff als frei angenommen wird. Da die Verbrennungswärme mit dem Kohlenstoffgehalt des flüchtigen Antheils steigt, so muſs geschlossen werden, daſs die Steinkohlen Verbindungen enthalten, deren Bildung unter Wärmeabsorption stattfand. Die Allgemeinheit dieses Verhaltens vorausgesetzt, ergiebt sich daraus zugleich, daſs der Wärmeverlust bei der technischen Verbrennung der Steinkohle noch gröſser ist als bisher angenommen wurde.

Nach E. Richters (1) erfährt Steinkohle, wenn sie gepulvert und getrocknet auf 180 bis 200° erhitzt wird, durch Aufnahme von Sauerstoff eine Gewichtszunahme,

Holzkohle fanden Scheurer-Kestner und Meunier bei vorläufigen Versuchen die Verbrennungswärme = 8103 Wärmeeinheiten, der von Favre und Silbermann angenommenen Zahl 8080 nahe kommend. — (1) Dingl. pol. J. CXC, 398; Bull. soc. chim. [2] XII, 71.

Steinkohle.

die in etwa 20 Stunden ihr Maximum erreicht, worauf bei weiterem Erhitzen das Gewicht sich wieder verringert. Gleichzeitig mit der Bindung (1) des Sauerstoffs wird ein kleiner Theil des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in der Form von Kohlensäure und Wasser ausgeschieden. Kohle von der Carl Georg Victor Grube zu Waldenburg nahm z. B. bei 12stündigem Erhitzen um 25 pC. zu und ergab die folgenden Daten :

	Spec. Gew.	Zusammensetzung in 100 Th. :			
		C	H	O u. N	Asche
der getrockneten Kohle	1,327	84,69	3,97	5,33	6,01
„ erhitzten Kohle	1,495	78,44	2,62	13,50	5,44
		Zusammensetzung d. erhitzten Kohle : im Ganzen (104,25 Th.)			
		81,78	2,73	14,07	5,67.

Durch das Erhitzen waren demnach 2,91 pC. Kohlenstoff und 1,24 pC. Wasserstoff verschwunden. — So erhitzte Kohle unterscheidet sich zwar im Ansehen nicht von der getrockneten, weicht aber von derselben nicht nur durch ihr erhöhtes spec. Gewicht und ihre Zusammensetzung, sondern auch durch gröfsere Hygroscopicität und durch ihr Verhalten in höherer Temperatur ab. Der trockenen Destillation unterworfen liefert sie, und zwar bei raschem Erhitzen unter stürmischer Gasentwickelung, im Anfang sauere und erst später alkalische Dämpfe, die mit nicht leuchtender Flamme brennen; Theer wird bei der Destillation nicht erhalten und in der Retorte bleibt ein pulveriger Rückstand.

Verschiedene Brennstoffe.

B. H. Paul (2) erörterte die Frage der Zweckmäfsigkeit der Anwendung von Petroleum und ähnlichen öligen Substanzen als Heizmaterial.

(1) Dafs der Sauerstoff von der Kohle chemisch gebunden wird, hat Richters in einer späteren Abhandlung (Dingl. pol. J. CXCIII, 51) gezeigt, welche im Jahresbericht für 1869 zu besprechen ist. — (2) In Seiner Schrift : On liquid fuel. London 1868.

Guérard-Deslauriers (1) beschrieb ein Verfahren zur Analyse der aus Kohlenklein und Theer bereiteten Brennstoffe.

Heizung.

C. Schinz (2) hat Seine pyrotechnischen Mittheilungen fortgesetzt. W. J. Macquorn Rankine (3) erörterte die Berechnungsweise der mit verschiedenem Brennmaterial zu erhaltenden Wärmeeffecte. Porion (4) wurde ein Verfahren zum Verdampfen von Flüssigkeiten mittelst der verlorenen Wärme der Feurungsgase patentirt. N. Lebedeff (5) leitet, um die verloren gehende Ueberhitze von Herden und Oefen nutzbar zu machen, die Verbrennungsgase theilweise in einen aus feuerfester Masse bestehenden, „mit kohlenstoffhaltigem Material" gefüllten Cylinder, theilweise durch einen diesen Cylinder umgebenden und zum Erhitzen desselben bestimmten Mantel. Die Kohlensäure und der Wasserdampf der Herdgase werden im Cylinder zu Kohlenoxyd und Wasserstoff reducirt; das aus demselben entweichende Gas ist daher als Brennmaterial anwendbar.

Einfluß der Heizung auf die Zimmerluft.

H. Sainte-Claire Deville und Troost (6) haben gezeigt, daſs guſseiserne, zum Dunkel- oder Hellrothglühen erhitzte Oefen von den Verbrennungsgasen durchdrungen werden. Bei der Untersuchung der Luft, welche aus dem Zwischenraum zwischen einem solchen geheizten Ofen und dem darüber befindlichen guſseisernen Mantel durch eine Gasuhr angesogen wurde (7), fanden Sie für 1000 Liter

(1) Aus Bulletin de la société d'encouragement 1867, 637 in Bull. soc. chim. [2] IX, 168. — (2) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 39. — (3) Nach dem Engineer aus der deutschen Industriezeitung 1868, Nr. 4 u. 5 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 42. — (4) Aus Annales du génie civil 1867, 36 in Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 23. — (5) Aus Mechanic's Magazine 1868, April, 317 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 378. — (6) Compt. rend. LXVI, 83; Bull. soc. chim. [2] IX, 460; J. pharm. [4] VII, 261; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 136; Phil. Mag. [4] XXXV, 248; Sill. Am. J. [2] XLV, 392. — (7) Die Gase wurden zunächst von Kohlenoxyd und Wasser

Einfluſs der Heizung auf die Zimmerluft.

in verschiedenen Versuchen 0,680 bis 1,782 Liter Wasserstoff und Kohlenoxyd. Die Mengen dieser beiden Gase waren unter sich in keinem constanten Verhältniſs. Das Minimum des Wasserstoffs betrug für 1000 Liter 0,230, das Maximum 1,072 Liter; das Minimum des Kohlenoxyds 0,141, das Maximum 1,320 Liter. Im Ganzen enthielten die in 92 Stunden angesogenen 1057 Liter Luft 0,618 Liter Kohlenoxyd. — Deville und Troost schreiben der Beimischung dieser Gase die nachtheiligen Wirkungen zu, welche die Heizung mit guſseisernen Oefen nach neueren Angaben für die Gesundheit haben soll. Coulier (1) macht aber darauf aufmerksam, daſs die von Deville und Troost gefundene Menge Kohlenoxyd für die (180 Cubikmeter betragende) Capacität des Raumes, in welchem sich der Ofen befand, nur 0,15 Cubikmillimeter in 1 Liter Luft ergiebt, wenn eine fünfmalige Erneuerung der Luft in 24 Stunden angenommen wird, welcher geringe (wegen der Beimengung von Kohlenwasserstoffen vielleicht noch zu hoch gegebene) Gehalt der Gesundheit nicht nachtheilig sein könne (2).

P. Bolley (3) hat den Feuchtigkeitsgehalt der Luft in Zimmern, die durch Luftheizung erwärmt werden, nach Brunner's Verfahren bestimmt. In einem so geheizten Raum enthielt die (auf 16°,5 erwärmte) Luft 4,38 Gewichtsprocente (7,08 Vol.-pC.) Wasserdampf, während die äuſsere, vor dem Fenster aufgefangene (von 5°,5) 4,23 Gewichtsprocente (6,84 Vol.-pC.) ergab. Bei dem Vergleich dreier anderen mit Luft geheizten Zimmer und eines vierten, durch einen Kachelofen etwa gleich erwärmten zeigte sich

befreit, dann über glühendes Kupferoxyd geleitet und die so gebildeten Mengen von Kohlensäure und Wasser bestimmt. — (1) J. pharm. [4] VIII, 246. — (2) Coulier empfiehlt die geheizten Räume durch Verdampfung von Wasser feucht zu erhalten. — (3) J. pr. Chem. CIII, 497. Bolley beschreibt hier noch einige Versuche zur Ermittelung der durch die Luftheizung bewirkten Ventilation.

in Bezug auf den Feuchtigkeitszustand kein Unterschied. Das Gefühl von Trockenheit, das in mit Luft geheizten Räumen zuweilen empfunden wird, beruht demnach entweder auf relativer Trockenheit, wenn die Luft sehr heiſs einströmt, oder auf der Suspension aufgewirbelter Staubtheilchen.

Einfluſs der Heizung auf die Zimmerluft.

Leuchtstoffe. Petroleum.

B. Silliman (1) untersuchte sogen. Oberflächenöl (surface oil) vom Lake Barbara (Californien) auf die durch Destillation daraus zu erhaltenden Oele, insbesonde diejenigen von geringerem specifischen Gewicht, welche aus dem schwersten Destillat durch wiederholtes Destilliren unter gewöhnlichem oder höherem Druck entstehen. Paraffin fand Er in diesem Oele nicht.

H. Sainte-Claire Deville (2) hat eine Untersuchung über die Anwendbarkeit der Mineralöle zu Heizzwecken begonnen und als erstes Resultat derselben über die Zusammensetzung einer Anzahl von Erdölen und Theerölen, ihr spec. Gewicht, ihre Ausdehnbarkeit, ihr Verhalten bei der fractionirten Destillation und theilweise über ihre specifische Wärme berichtet. Wir entnehmen Seiner Abhandlung die folgenden Daten.

Untersucht wurden : 1) Oel von White Oak (Westvirginien), als Schmieröl benutzt; 2) von Burning Springs (Westvirginien), zur Fabrikation von Leuchtölen dienend; 3) von Oil-Creek (Pennsylvanien); 4) von Ohio, schwarz, zähflüssig; 5) vom Alleghany (Pennsylvanien); 6) pennsylvanisches Petroleum des Handels, schwarz, blau fluorescirend; 7) schweres Oel der Pariser Gasgesellschaft (aus Steinkohlen); 8) Petroleum von Salo (Parma); 9) von Dandang-Ilo (Java); 10) von Tjibodas-Fanggah (Java); 11) von Gogor (Java); 12) destillirtes Oel von Bechelbronn (Elsaſs).

(1) Chem. News XVII, 171; Bull. soc. chim. [2] X, 77. — (2) Compt. rend. LXVI, 442 (vgl. auch S. 453, 454); Dingl. pol. J. CLXXXIX, 50.

	Procentische Zusammensetzung			Specifisches Gewicht			Ausdehnungscoëfficient
Leichte Oele	C	H	O	bei 0°	bei		
2.	84,3	14,1	1,6	0,8412	50°,1	0,8080	0,000839
3.	82,0	14,8	3,2	0,816	„	0,784	0,00084
6.	83,4	14,7	1,9	0,820	53°,3	0,784	0,000868
8.	84,0	13,4	1,8	0,786	51°,1	0,747	0,00106
10.	83,6	14,0	2,4	0,827	53	0,789	0,000923
Schwere Oele							
1.	83,5	13,3	3,2	0,878	50°,1	0,853	0,00072
4.	84,2	13,1	2,7	0,887	53	0,853	0,000748
5.	84,9	13,7	1,4	0,886	50°,1	0,853	0,000721
7.	82,0	7,6	10,4	1,044	51	1,007	0,000743
9.	87,1	12,0	0,9	0,923	53	0,888	0,000769
11.	85,0	11,2	2,8	0,972	53	0,945	0,000652
12.	86,9	11,8	1,3	0,912	51	0,879	0,000767

Petroleum. R. Peltzer (1) bestimmt die Entzündungstemperatur (2) der verschiedenen, bei der fractionirten Destillation des Petroleums und Schieferöls erhaltenen Antheile mit folgendem Resultat :

Petroleum :

Spec. Gewicht	Entzündungstemperatur
0,648	—21°
0,686	—21
0,700	—19
0,740	+15
0,748	16
0,750	17
0,760	35
0,775	45
0,783	50
0,792	75
0,805	90
0,822	110
0,831	95
0,848	70
0,850	58
Rohpetroleum 0,802	15
Rückständige Schweröle von der Darstellung des Leuchtöls	173
Paraffin von 54° Schmelzpunkt	221.

Schieferöl :

Spec. Gewicht	Entzündungstemperatur
0,769	— 12°
0,791	+ 19
0,805	35
0,814	48
0,823	60
0,841	80
0,851	86
0,880	98
Bei 15° erstarrende Fraction	97
Rohes Oel von 0,882	28.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 61. — (2) D. h. die Temperatur, bei welcher die in einer Schale enthaltenen und im Wasser- oder Paraffin-

Petroleum.

Die auffallende Erscheinung, dafs bei den späteren Fractionen des Petroleums die Entzündlichkeit wieder zunimmt, beruht auf der Bildung leichter flüchtiger Oele bei der Destillation (1). — J. Müller (2) beschrieb einen zur Aufbewahrung des Petroleums zweckmäfsigen Behälter, welcher aus zwei concentrischen Cylindern besteht, von denen der innere das Petroleum enthält. Der Zwischenraum zwischen dem inneren und äufseren ist mit Wasser gefüllt und der Ausflufs des Petroleums erfolgt durch den Wasserdruck.

Paraffin.

Um aus dem Braunkohlentheer Paraffin von höherem Schmelzpunkt und in gröfserer Menge als nach dem gewöhnlichen Verfahren zu erhalten, empfiehlt B. Hübner (3), denselben direct mit Schwefelsäure zu behandeln, dann mit einigen Procenten Aetzkalk zu destilliren und die so gewonnene Paraffinmasse krystallisiren zu lassen. Die Krystalle werden durch Pressung mit farblosem Braunkohlenöl gereinigt.

Leuchtgas.

A. Casselmann (4) untersuchte Cannelkohle und erdige Naphta (Kirr) vom kaspischen Meer bezüglich ihrer Anwendbarkeit zur Leuchtgasbereitung. H. Grothe (5) besprach die in neuerer Zeit zur Darstellung von Leuchtgas aus anderen Substanzen als Steinkohle gemachten Vorschläge, die Er insgesammt nur unter günstigen localen Bedingungen vortheilhaft realisirbar findet (6). — Ueber das aus Petroleumrückständen bereitete Leuchtgas liegen

bade erhitzten Oele durch einen der Oberfläche genäherten brennenden Docht entzündet werden. — (1) Vgl. auch Bemerkungen von Jeunesse über die Entzündlichkeit der Petrole (aus Annales du génie civil 1868, Juillet, 493 in Bull. soc. chim. [2] X, 329). — (2) Arch. Pharm. [2] CXXXVI, 92. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 133; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 240; Bull. soc. chim. [2] X, 331. — (4) Russ. Zeitschr. Pharm. VII, 563. — (5) Aus Mittheil. des Gewerbvereins für Hannover 1867, 165 in Chem. Centr. 1868, 10. — (6) Ueber Leuchtgas aus Braunkohlentheer vgl. auch Dingl. pol. J. CLXXXIX, 86.

Leuchtgas. weitere Mittheilungen (1) vor, nach welchen die Herstellungskosten desselben etwa das sechsfache von denen für Steinkohlengas betragen, die Leuchtkraft aber nur die dreifache (bis 3,68 fache) ist (2).

J. W. Gunning (3) fand in allem von Ihm untersuchten Leuchtgas Ammoniak, in demjenigen von Amsterdam im Juni 1867 etwa 3/4 Milligrm. in der (niederländ.) Kanne. Der gröfste Theil des Ammoniakgases bleibt zwar in dem Wasser der Gasuhr zurück, das aber hierdurch selbst zu einer Quelle von Verunreinigung wird, auf welche bei Ammoniakbestimmungen zu achten ist. — Enthält das Gas gleichzeitig Schwefel, so bildet sich beim Brennen schwefels. Ammoniak, das sich an die Lampengläser anschlägt und diese allmälig blind macht. G. Anderson (4) beschrieb einen Waschapparat für Leuchtgas zur Abscheidung des Ammoniaks. — Die durch Ansammlung von Theer und Schwefel unwirksam gewordene Laming'sche Masse zur Füllung der Gasreiniger (schwefels. Eisenoxydul, Kalk und Sägespäne) erhält nach Schneider (5) ihre Wirksamkeit wieder, wenn sie mit dem halben Gewicht Eisenfeile gemischt und mit Wasser befeuchtet der Luft bis zur vollständigen Oxydation ausgesetzt wird.

Beleuchtung. H. Caron (6) berichtete über die Anwendung von Magnesiastiften bei der Knallgasbeleuchtung. Die Magnesia, die zu dieser Anwendung keine Kieselsäure enthalten darf, wird in der S. 941 angegebenen Weise vorbereitet und entweder in Formen von gehärtetem Stahl geprefst oder mit Wasser (oder auch Borsäurelösung) zum Teig ver-

(1) Dingl. pol. J. CXC, 172, 173. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1867, 947. — (3) Scheikundige Bijdragen uit het Laboratorium van het Athenaeum illustre te Amsterdam. Deel I, Nr. 1, 71; J. pr. Chem. CV, 383. — (4) Aus Journal für Gasbeleuchtung 1867, 436 in Dingl. pol. J. CLXXXVII, 268. — (5) Aus Annales du génie civil 1868, 113 in Bull. soc. chim. [2] IX, 406. — (6) Compt. rend. LXVI, 850; Instit. 1868, 146; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 113.

Beleuchtung.

arbeitet, in Glasröhren geformt und dann scharf gebrannt. Caron macht einige Angaben über die zweckmäfsigsten Dimensionen dieser Stifte und das Verhältnifs des mittelst derselben bei Anwendung von Sauerstoff und Leuchtgas erhaltenen Lichtes zu dem des Leuchtgases (1). Nachtheilig ist bei der Anwendung der Magnesia, dafs sie in der hohen Temperatur der Flamme theilweise schmilzt und theilweise sich verflüchtigt, unter Bildung von Löchern, welche die Lichtentwickelung verringern. Beryllerde ist noch flüchtiger als Magnesia. Zirkonerde (2), deren Lichtemissionsvermögen sich zu dem der Magnesia wie 6 : 5 verhält, bleibt dagegen selbst bei monatelangem Gebrauch ganz unverändert. Da in dem Knallgase der Wasserstoff vorwalten mufs, um das Maximum des Lichteffectes zu erreichen, so sind alle Oxyde von dieser Anwendung ausgeschlossen, die zwar für sich unschmelzbar, aber zu schmelzbaren niedrigeren Oxyden reducirbar sind.

Léauté und Denoyel (3) beschrieben eine submarine Lampe, welche aus einer gewöhnlichen Moderatorlampe besteht, die mit einem Gefäfs für comprimirten Sauerstoff verbunden ist. Die Brenndauer ist auf $^3/_4$ Stunden berechnet.

Fette Oele.

E. Dietrich (4) wendet zum Bleichen fetter Oele übermangans. Kali (2 Pfunde in 60 Pfund heifsen Wassers

(1) F. P. Le Roux (Compt. rend. LXVI, 837; Instit. 1868, 149) bringt, um dem electrischen Licht gröfsere Stetigkeit und Intensität zu geben, einen solchen Magnesiastift nahe bei den Kohlenspitzen in der Weise an, dafs er von dem Flammenbogen berührt wird. — (2) Compt. rend. LXVI, 1040; Instit. 1868, 169; Ann. chim. phys. [4] XIV, 11; Dingl. pol. J. CLXXXIX, 116; Zeitschr. Chem. 1868, 536. Die Stifte werden wie die der Magnesia angefertigt. Um das kostbare Material zu sparen, besteht nur der der Flamme ausgesetzte Theil des Stiftes aus Zirkonerde, der Rest aus Magnesia oder feuerfestem Thon; beide Substanzen werden durch Compression fest vereinigt. — Ueber die Anwendung der Zirkonerde zur Beleuchtung vgl. auch Tessié du Mothay's Angaben in Chem. News XVIII, 276; Dingl. pol. J. CXCI, 252. — (3) Compt. rend. LXVII, 40. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 437.

Fette Oele. gelöst für 100 Pfund Oel) an, versetzt die Mischung nach mehrtägigem, durch Umrühren unterstütztem Contact mit heifsem Wasser (40 Pfund) und Salzsäure (10 Pfund) und wascht nach abermaligem längerem Stehen mit Wasser aus.

Seife. Zur Nachweisung und Bestimmung von unverseiftem Fett in Seifen empfiehlt P. Bolley (1) dieselben, bei 100° getrocknet, mit dem unter 85° siedenden Antheil von käuflichem Benzol oder mit Petroleumäther heifs auszuziehen. Seife wird von beiden Lösungsmitteln nur in äufserst geringer Menge aufgenommen.

Anwendung der vegetabilischen und thierischen Faser. Baumwolle. Nach E. Schunck (2) giebt rohe (versponnene) Baumwolle an eine kochende Lösung von kohlens. Natron 0,33 bis 0,48 pC. ihres Gewichtes ab. Aus der dunkelbraunen Auflösung fällen Säuren einen flockigen Niederschlag, in welchem die folgenden Substanzen nachgewiesen wurden: 1) ein wachsartiger, zwischen 83 und 84° schmelzender, in Alkohol und Aether löslicher Körper; 2) eine Säure von der Zusammensetzung der Margarinsäure und dem Schmelzpunkt 35° (diese stammte vielleicht von der Spinnmaschine); 3) zwei stickstoffhaltige gelbbraune Farbstoffe, von welchen der eine in kaltem, der andere nur in kochendem Weingeist löslich ist; 4) Pectinsäure, wahrscheinlich durch die Einwirkung der Alkalien aus einem Pectosegehalt der Baumwolle gebildet; 5) eine Spur von eiweifsartiger Substanz. Die Pectinsäure und die Farbstoffe bilden die Hauptmasse des Niederschlages. — Da keine der genannten Substanzen bei der Behandlung mit Salpetersäure und Schwefelsäure, wie

(1) Aus chemisch-technische Mittheilungen des Schweizerischen Polytechnikums in J. pr. Chem. CIII, 473; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 506; Bull. soc. chim. [2] X, 176. — (2) Chem. News XVII, 118; Bull. soc. chim. [2] X, 70; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 496.

Baumwolle.

sie für die Schiefsbaumwolle gebräuchlich ist, in eine explosive Verbindung übergeht, so hält Schunck die Ansicht, dafs die zuweilen vorkommende Unbeständigkeit oder Leichtzersetzbarkeit der Schiefsbaumwolle von den Verunreinigungen der rohen Baumwolle abhänge, für unbegründet.

Flachs. Rösten und Bleichen desselben.

J. Kolb (1) kam bei Untersuchungen über die Bestandtheile des gerösteten Flachses und das Bleichen desselben zu folgenden Resultaten. Die gummiartige Substanz, welche die Fasern des rohen Flachses verkittet, ist nach der Röste verschwunden und durch bernsteingelbe Schuppen ersetzt, die den Fasern nur mit ihren Spitzen anhängen und zum gröfsten Theil in die Hechelabfälle übergehen. Der geröstete Flachs enthält 1) ein weifses Fett von Wachsconsistenz und ein flüchtiges grünes Oel von durchdringendem Geruch, welche beide durch Alkohol, Aether, ätherische Oele und unter Verseifung des Fettes auch durch alkalische Laugen ausgezogen werden können und etwa 4,8 pC. vom Gewicht des Flachses betragen. Kohlens. Alkalien nehmen das Fett nicht auf, weshalb der damit behandelte Flachs eine gewisse Geschmeidigkeit bewahrt, die der mit caustischer Lauge extrahirte nicht hat. 2) Pectinsäure. Sie bildet die oben erwähnten gelben Schuppen und kann durch Erhitzen der Faser mit alkalischen Laugen, Ammoniak, Kalk, schwieriger auch durch alkalische Schwefelmetalle und selbst durch sehr lange fortgesetztes Kochen mit Wasser unter theilweiser Umwandlung in Metapectinsäure ausgezogen werden und beträgt bis zu 22 pC. vom Gewicht des gerösteten Flachses; reichlicher (bis zu 48 pC.) ist sie im Werg enthalten. Die alkalischen Auszüge sind braun gefärbt, die mit Kalk oder mit Wasser bereiteten sind heller, nehmen aber durch Al-

(1) Compt. rend. LXVI, 1024; LXVII, 742; Instit. 1868, 329; Ann. chim. phys. [4] XIV, 348; Bull. soc. chim. [2] XI, 431; Dingl. pol. J. CXC, 62; CXCI, 321.

Flachs. Rösten und Bleichen desselben.

kalien ebenfalls eine dunkele Farbe an. Eine geringe Menge von pectins. und metapectins. Ammoniak scheint in dem gerösteten Flachs ebenfalls enthalten zu sein und das letztere die Färbung desselben zu verursachen. 3) Ein im Röstprocesse gebildeter grauer Farbstoff, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in alkalischen Laugen unlöslich ist und nur durch ammoniakalische Kupferlösung (welche die Cellulose aufnimmt) isolirt werden kann. Durch Oxydationsmittel wird derselbe unter Aufnahme von Sauerstoff in eine farblose, ebenfalls in alkalischen Laugen unlösliche Substanz verwandelt, langsam durch schwaches Chlorwasser, rascher aber unter gleichzeitiger theilweiser Zerstörung der Cellulose durch concentrirteres, durch Lösungen von unterchloriger Säure und durch Lösungen von Chlorkalk unter Mitwirkung von Kohlensäure (welche unterchlorige Säure entbindet) oder von Salzsäure. Mäfsig concentrirte Lösungen von Wasserstoffsuperoxyd und verdünnte Lösungen von Chlorkalk bei Luftabschlufs bewirken die Oxydation ohne Nachtheil für die Faser. — Kolb nimmt an, dafs die gummöse Substanz des rohen Flachses aus Pectose besteht, welche durch die Röste zum Theil in Pectin, das sich in dem umgebenden Wasser auflöst, zum Theil in Pectinsäure verwandelt wird. Da nun die gelben, bei der Röste gebildeten Pectinkörper durch Bleichmittel schwierig und erst nach der Zerstörung der Cellulose entfärbt werden, so erfordert das Bleichen der Leinwand 1) erschöpfende Behandlung mit alkalischer Lauge zur Beseitigung der gelben Substanzen und hierauf 2) Oxydation des grauen Farbstoffs. Die letztere wird nach Kolb am besten durch mehrstündiges Eintauchen in eine schwache Chlorkalklösung (von 50 chlorometrischen Graden = 0,16 pC. bleichenden Chlors) bei Luftabschlufs erreicht, da die Festigkeit der Faser durch diese Behandlung nur wenig (um etwa $^1/_{12}$) verringert wird. Zur vollständigen Beseitigung des Chlors empfiehlt Derselbe Auswaschen des Stoffs mit verdünntem Ammoniak. Waren die Pectin-

körper nicht ganz entfernt, so nimmt das Garn oder Gewebe durch Ammoniak wieder eine gelbliche Färbung an.

Bleichen.

A. Spirk (1) beschrieb das in den Kattundruckereien für Baumwollengewebe jetzt übliche Bleichverfahren (2).

Conservirung des Holzes.

Boucherie d. J. (3) fand Hölzer, die im Jahre 1847 mit Kupfervitriol imprägnirt worden waren und 22 Jahre als Eisenbahnschwellen gedient hatten, vollkommen erhalten. Er leitet die Conservirung nicht von dem überschüssigen Kupfersalze, sondern von der Bildung einer Verbindung von Kupferoxyd mit Cellulose ab, da das nach der Imprägnirung sorgfältig ausgewaschene Holz ebenfalls haltbar sei und an Ammoniak Kupferoxyd abgebe (4). In Kalkboden conservirt sich so präparirtes Holz nicht; in Meerwasser ist es dagegen nach Boucherie ebenfalls haltbar, wiewohl es vom Bohrwurm angegriffen wird. Kupfervitriol, der mehr als 6 pC. Eisenvitriol enthält, ist zu dieser Anwendung nicht geeignet. — W. Beer (5) taucht das zu conservirende Holz wiederholt mehrere Stunden lang in eine heiſse wässerige Lösung von Borax.

Seide.

Bolley (6) theilt Versuche von Suida mit, nach welchen entschälte Seide eben so hygroscopisch ist als Rohseide. Beide ergaben, als sie nach sorgfältigem Trocknen

(1) Dingl. pol. J. CXC, 66. — (2) Mittheilungen liegen ferner vor über das auf der königlichen Musterbleiche zu Sohlingen befolgte Bleichverfahren für Lein- und Baumwollengewebe (aus Mittheil. des hannöverschen Gewerbvereins 1867, 301 in Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 329) und über das Entfetten und Bleichen der Wolle mit einer Mischung von 5 Th. Oleïn, 20 Th. kohlens. Natron und 5 bis 10 Th. Salmiak in wässeriger Lösung (aus deutsche Industriezeitung 1868, 183 in Bull. soc. chim. [2] X, 323). — (3) Compt. rend. LXVII, 713; Dingl. pol. J. CXCI, 330. — (4) Vgl. hierüber und über das Verhalten solchen Holzes im Meerwasser Jahresber. f. 1861, 932, 933. — (5) Aus Gewerbeblatt für das Groſsherzogthum Hessen 1868, Nr. 22 in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 184; Bull. soc. chim. [2] XI, 439. — (6) J. pr. Chem. CIII, 471; Zeitschr. Chem. 1868, 498; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 506.

Seide. der feuchten Luft ausgesetzt wurden, eine Gewichtszunahme von etwa 12,5 pC. — F. Goppelsröder (1) machte Mittheilung über beschwerte Seide. J. Persoz (2) beobachtete freiwillige Entzündung einer solchen, mit 150 pC. fremder Substanzen, besonders Eisensalzen, beladenen Seide, die bei 115° getrocknet worden war und noch heiſs an die Luft gebracht wurde.

Leder. Nach F. A. Günther (3) löst sich Leder durch gelindes Erhitzen mit wässerigen Lösungen organischer Säuren auf und scheidet sich auf Zusatz von Wasser oder beim Sättigen der Lösung durch Basen unverändert wieder ab. Günther macht dieses Verhalten zur Verwendung der Lederabfälle in der Weise nutzbar, daſs dieselben mit 3 bis 4 pC. Essigsäure vom spec. Gewicht 1,0601 (40 pC. Eisessig enthaltend) und 10 pC. Wasser befeuchtet in einem kupfernen Gefäſse auf etwa 80° erhitzt werden, wodurch in einigen Stunden die Lösung erfolgt und eine weiche plastische Masse zurückbleibt, die in Wasser ganz unlöslich ist, an dasselbe aber die Säure abgiebt und zugleich härter wird. Ein weicheres Product wird erhalten, wenn man 10 pC. Essigsäure und statt des Wassers eben so viel Glycerin als Leder anwendet. Weinsäure (3 pC. des Leders) und saures weins. Kali wirken in ähnlicher Weise. Günther bespricht die Anwendungen, die sich von dieser plastischen Ledermasse oder Mischungen derselben mit Caoutchouc und anderen Substanzen machen lassen. Versuche, aus derselben durch Kochen mit sehr verdünnten Mineralsäuren oder Brechweinsteinlösung den Gerbstoff abzuscheiden, ergaben kein befriedigendes Resultat. Kocht man sie mit schwacher Sodalösung, setzt sie dann der Luft aus und wiederholt diese Behandlung einigemale, so wird

(1) J. pr. Chem. CV, 117. — (2) Compt. rend. LXVII, 1229; Dingl. pol. J. CXCI, 493. — (3) Aus Dessen Schrift : die Fabrikation des lohgaren Leders in Deutschland, Weimar bei Voigt, in Dingl. pol. J. CXC, 487; Chem. Centr. 1869, 815; Bull. soc. chim. [2] XII, 72.

die Gerbsäure zerstört und die thierische Haut bleibt in einem zum Leimsieden geeigneten Zustande zurück.

Färberei. Beizen, Verdickungsmittel.

Saloschin (1) führt die Wirkung des als Zusatz zu Färbebädern gegenwärtig üblichen schwefels. Natrons darauf zurück, dafs dasselbe 1) die freie Säure der Bäder unter Bildung von saurem schwefels. Natron bindet und den Lösungen daher die Beschaffenheit neutraler giebt, und dafs es 2) die Fällung des Farbstoffs bis zu einem gewissen Grade veranlafst, so dafs bei successivem Zusatz während des Färbens dieses beschleunigt wird, oder wenn der Zusatz vor dem Färben geschieht, das Bad gleichförmig und für die gegebenen Bedingungen gesättigt bleibt. Schwefels. Kali und schwefels. Magnesia wirken ähnlich, Chlornatrium aber blofs fällend.

Nach H. Köchlin (2) haben Chromoxydsalze als Beize für Krapptafelfarben Vorzüge vor Thonerde- und Eisenoxydsalzen. Insbesondere eignet sich das essigs. Chromoxyd zur Erzeugung von Krappbraun; Krappextract bildet beim Kochen mit essigs. Chromoxyd einen granatbraunen Lack, der mit Eiweifs fixirt werden kann. Auch die Farbstoffe der Gelbbeeren, des Wau's und der Quercitronrinde werden durch Chromoxyd besser als durch Thonerde oder Zinnoxyd gebunden. Uranoxydsalze geben mit Krappfarben ein beständiges Grau; alle anderen von Ihm geprüften Metallsalze fand Köchlin als Beizen unbrauchbar. Zum Violett- und Schwarzfärben mit Krappextract kann das gebräuchliche holzessigs. Eisen durch

(1) Aus deutsche Industriezeitung 1868, 44 in Bull. soc. chim. [2] IX, 409. — (2) Aus Bull. de la société industrielle de Mulhouse XXXVIII, 664 in Dingl. pol. J. CXC, 312.

Beizen, Verdickungsmittel.

rothes Blutlaugensalz ersetzt werden, für Schwarz unter Zusatz von Blauholzextract.

J. Wiesner (1) fand das Steifungsvermögen der Maisstärke (in der Form von Kleister) gröfser als das der Waizenstärke und dieses gröfser als das der Kartoffelstärke. R. Forster (2) analysirte verschiedene Dextrinsorten des Handels.

Färben.

A. Bance (3) beschrieb einige (auf die Darstellung des Tournantöles, die Entfettung der geölten Garne, die Wiedergewinnung der Fette aus den Entfettungslaugen und der Essigsäure aus der Thonerdebeize bezügliche) Verbesserungen in der Türkischrothfärberei.

Lefort (4) macht den Oxyphensäuregehalt des Holztheers zum Färben nutzbar. Die mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid gebeizten (Wolle- oder Baumwolle-) Stoffe werden einige Stunden in Theerwasser (bereitet aus 1 Th. Theer und 10 Th. Wasser von 70°) getaucht, dann gewaschen und durch ein Seifenbad passirt; sie erhalten dadurch eine aschgraue, glänzende und sehr beständige Farbe.

Zum Färben von Baumwolle mit Anilingrün (5) versetzt G. Schäffer (6) die essigs. Lösung des Farbstoffs mit essigs. Thonerde, fällt mit benzoës. Ammoniak und verdickt den gewaschenen Niederschlag mit Eiweifs. Ein Zusatz von Weinsäure oder chlors. Ammoniak ist nothwendig, damit die Farbe beim Dämpfen den Glanz nicht verliert; doch bleibt dieselbe sehr vergänglich.

F. Suefs (7) berichtete über die Anwendung der Anilin- und Naphtalinfarben in der Lederfärberei.

(1) Dingl. pol. J. CXC, 154. — (2) Dingl. pol. J. CXC, 133; Chem. Centr. 1869, 109. — (3) Aus Moniteur de la teinture durch deutsche Industriezeitung 1868, Nr. 3 in Chem. Centr. 1869, 86. — (4) Bull. soc. chim. [2] X, 334; J. pharm. [4] VIII, 16. — (5) Jahresber. f. 1866, 904; f. 1867, 967. — (6) Aus Bulletin de la société industrielle de Mulhouse, Januar 1868, 50 in Bull. soc. chim. [2] IX, 344. — (7) Aus dem preufsischen Bericht über die Pariser Weltausstellung Heft 5, 376 in Dingl. pol. J. CXC, 77.

Färben.

Graul (1) beschrieb das Aechtgrünfärben von Baumwollengarn. Das Garn erhält zuerst in der kalten Indigoküpe einen Grund von Blau, hierauf (mittelst einer Mischung von essigs. Bleioxyd und Kalkmilch) eine Beize von Bleioxyd und zuletzt in einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung von neutralem chroms. Kali die gewünschte Farbe.

Stubenrauch (2) machte Mittheilung über das Färben des Holzes und des Horns.

Lösliches Berlinerblau.

F. Reindel (3) empfiehlt statt der Brücke'schen Vorschrift (4) für lösliches Berlinerblau die folgende. Man löst 1 Th. Eisendraht in Königswasser, setzt die wässerige Lösung von 7,5 Th. Blutlaugensalz und etwas Weingeist zu, wascht den Niederschlag auf einem Filter mit wenig Wasser und trocknet ihn an der Luft. Durch Erhitzen auf 100° wird er unlöslich.

Krappfarbstoffe.

A. Paraf (5) schlägt vor, den gemahlenen, durch Auslaugen mit Wasser von Zucker befreiten Krapp mit ammoniakalischer Kupferlösung zu behandeln, um den Holzstoff zu lösen und die Farbstoffe als Kupferverbindungen zu fällen, welche dann in Weingeist vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Nach diesem in den vereinigten Staaten Nordamerika's patentirten Verfahren sind für jedes auszuziehende Pfund Holzfaser 1 Pfund Kupfer und 32 Pfund Ammoniakflüssigkeit erforderlich.

Da Alizarin in Wasser von 25 bis 55° fast unlöslich ist, während Purpurin sich in demselben ziemlich reichlich löst, so extrahirt Leitenberger (6) den Krapp zuerst

(1) Aus deutsche Industriezeitung 1868, 36 in Bull. soc. chim. [2] IX, 411. — (2) Dingl. pol. J. CXC, 239; Bull. soc. chim. [2] XI, 95. — (3) Dingl. pol. J. CXC, 396; Bull. soc. chim. [2] XII, 165. — (4) Jahresber. f. 1866, 288. — (5) Aus Scientific American, 1868, Mai in Dingl. pol. J. CLXXXIX, 515; Bull. soc. chim. [2] XI, 341. — (6) Aus deutsche Industriezeitung 1868, Nr. 254 in Bull. soc. chim. [2] X, 332.

Krappfarbstoffe. mit Wasser, das durch Einleiten eines Dampfstroms nicht über 55° erhitzt wird, bis die Auszüge vollkommen farblos sind, fällt das Purpurin durch Kalk- oder Barytwasser und zersetzt den gebildeten Lack durch Salzsäure, um das rohe Purpurin dann weiter zu reinigen. Der extrahirte Krapp wird getrocknet, mit Holzgeist in mit Dampf geheizten Apparaten ausgezogen und der Auszug unter beständigem Bewegen in Wasser gegossen, wodurch nach Leitenberger ein Alizarinhydrat gefällt wird, das noch unlöslicher ist als das Alizarin und sich fast vollkommen rein abscheidet. Der Krapp liefert nach diesem Verfahren 2 bis 3 pC. Purpurin und 4 bis 4½ pC. Alizarin.

A. Spirk (1) gab Vorschriften für die Anwendung des Krappextractes im Zeugdruck.

Anilinfarbstoffe. Allgemeines. Zur Darstellung in Wasser löslicher Anilinfarben löst E. Zinssmann (2) Leim in Essigsäure von 7 bis 8° Baumé, mischt die syrupdicke Masse innig mit dem gepulverten Anilinfarbstoff (1/6 bis 1/8 vom Gewicht des Leims) und erhitzt das Gemenge im Wasserbade, bis es von heißem Wasser ohne Rückstand aufgenommen wird. Für Anilinpurpur ist statt der Leimlösung eine solche von arabischem Gummi in Glycerin oder Pflanzenabkochungen anzuwenden. Tillmans (3) besprach die zersetzende Wirkung, welche unreiner (Fuselöl, Aldehyd oder Schwefelsäure enthaltender) Alkohol auf Anilinfarbstoffe übt.

Geranosin. Ein neuer als *Geranosin* bezeichneter rother Farbstoff wird nach Luthringer (4) aus Rosanilin durch die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in folgender Weise erhalten. Man löst 1 Th. eines Rosanilinsalzes in 1000 Th. kochenden Wassers und läßt die Lösung auf 45° erkalten. Andererseits vertheilt man 4,5 Th. Baryum-, Strontium- oder

(1) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 253; Bull. soc. chim. [2] XI, 339. — (2) Aus Scientific American 1868, 278 in Chem. Centr. 1869, 81; Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 491. — (3) Dingl. pol. J. CLXXXVIII, 56; Chem. Centr. 1869, 83; Bull. soc. chim. [2] X, 73. — (4) Bull. soc. chim. [2] IX, 343.

Calciumsuperoxyd in 35 Th. kalten Wassers, setzt 10 Th. Schwefelsäure von 66° Baumé zu und mischt beide Flüssigkeiten. Die Mischung wird zuerst gelb, dann farblos. Man filtrirt sie nun von dem gefällten schwefels. Baryt (-Strontian, -Kalk) und erhitzt allmälig auf 100°, bei welcher Temperatur sich die intensivste rothe Färbung rasch entwickelt; die Lösung ist dann zum Färben brauchbar. Der durch Salze daraus abgeschiedene Farbstoff ist in Alkohol, theilweise auch in Säuren löslich. Säuren erhöhen die Farbe, Ammoniak hebt sie auf.

Geranosin.

Lösliches Anilinblau wurde von Naschold (1) ohne bestimmte Resultate analysirt.

Anilinblau.

W. H. Perkins (2) hat gezeigt, dafs der aus Anilin durch Chlorkalk direct entstehende Farbstoff von dem Anilinpurpur (Mauveïn) (3) verschieden ist, sich aber durch Erhitzen in diesen überführen läfst. Die blaue oder violettblaue trübe Flüssigkeit, welche durch Zusatz von Chlorkalk zu Anilin entsteht, klärt sich, wenn sie mit Alkohol versetzt wird, und nimmt eine intensiv purpurblaue Farbe an, welche durch Kali in ein blasses Röthlichbraun übergeht, während Mauveïn bei gleicher Behandlung eine violette Lösung giebt. Der isolirte Farbstoff, für welchen Perkins den Namen *„Runge's Blau"* vorschlägt, ist das Salz einer noch nicht näher untersuchten organischen Base; er bleibt bei dem freiwilligen Verdunsten der blauen alkoholischen Lösung als feste Masse mit Kupferschimmer zurück. Die alkoholische Lösung wird durch Erhitzen unter Bildung von Mauveïn zersetzt, welches auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure zur gekochten Flüssigkeit nach dem Erkalten als schwefels. Salz krystallisirt. Die Umwandlung in Mauveïn erfolgt auch beim Kochen der wässerigen Lösung und selbst bei dem Erhitzen des trockenen Farbstoffs.

(1) Dingl. pol. J. CLXXXVII, 357; Bull. soc. chim. [2] IX, 411. — (2) Chem. News XVIII, 256; Dingl. pol. J. CXCI, 73. — (3) Jahresber. f. 1859, 755; f. 1860, 726 ff.; f. 1863, 420, 421.

Anilinschwarz.

Lösliches Anilinschwarz erhält man nach Coupier (1) durch vorsichtiges Erhitzen einer Mischung von 175 Th. Nitrobenzol, 175 Th. Anilin, 200 Th. Salzsäure, 16 Th. Eisenfeile und 2 Th. feinzertheiltem Kupfer bis auf etwa 200°. Die nach 6 bis 8 Stunden vollendete Reaction liefert ein harziges in der Kälte erstarrendes Product, das in Alkohol, Holzgeist und Säuren löslich ist und dessen mit Wasser verdünnte saure Lösung als Färbebad dient. Die damit gefärbten Stoffe haben einen blauvioletten Ton, der durch kohlens. oder unterschwefligs. Natron in reines Schwarz übergeht. Von dem unlöslichen Lightfoot'schen Schwarz (2) ist der in dieser Mischung enthaltene Farbstoff verschieden.

Bei der Aufbewahrung der mit Schwefelkupfer bereiteten Mischung (3) für den Druck von Anilinschwarz bildet sich nach M. Paraf-Javal (4) durch Oxydation schwefels. Kupferoxyd, welches die Metallwalzen angreift und durch Zusatz von Schwefelammonium zu beseitigen ist. A. Paraf (5) erzeugt solches Schwarz zum Druck unter Anwendung von Chrombioxyd. Die von Ihm angewendete Druckfarbe besteht aus 340 Grm. salzs. Anilin, gelöst in Kleister aus 45 Grm. Stärke und 135 Grm. Wasser, welcher Mischung man 200 Grm. chlors. Kali und 500 Grm. Chrombioxyd in Teigform zusetzt. Zum Schwarzfärben von Woll- oder Baumwollestoffen werden dieselben zuerst (durch successive Bäder von Chromchlorid, Natronlauge und neutralem chroms. Salz) mit Chrombioxyd gebeizt und hierauf durch eine gemischte Lösung von salzs. Anilin und chlors. Kali passirt. — Auch A. Spirk (6) hat Vorschriften für den Druck von Anilinschwarz gegeben.

(1) Aus Moniteur scientifique 1867, 1095 in Bull. soc. chim. [2] IX, 79. — (2) Jahresber. f. 1864, 819. — (3) Jahresber. f. 1864, 820. — (4) Bull. soc. chim. [2] X, 172. — (5) Bull. soc. chim. [2] X, 171; aus Moniteur de la teinture 1867, 275 in Chem. Centr. 1869, 95. — (6) Dingl. pol. J. CLXXXIX, 255; Chem. Centr. 1869, 91.

Naphtalinfarbstoff.

Clavel (1) stellt einen in Frankreich patentirten Naphtalinfarbstoff aus Naphtylamin und einer bei der Bereitung des Naphtylamins als Nebenproduct auftretenden Base in folgender Weise dar. Das durch Reduction von Nitronaphtalin erhaltene Rohproduct wird der Destillation unterworfen und die nach dem Naphtylamin destillirende, gegen 300° siedende und bei 15° erstarrende Base (Phtalamin ?) (2) für sich aufgesammelt. Man erhitzt diese nun mit der Hälfte ihres Gewichtes von salpeters. Quecksilberoxyd (oder Quecksilberchlorid) auf 120°, fügt nach Beendigung der Reaction eben so viel Naphtylamin zu als von der anderen Base angewendet worden war und erhitzt abermals eine Viertelstunde. Der Farbstoff ist dann gebildet und kann durch angesäuertes Wasser ausgezogen und durch Chlornatrium aus der Lösung gefällt werden. Er ist dem Fuchsin in der Nüance ähnlich, aber feuriger und von gröfserer Beständigkeit.

Isopurpurs. Salze.

C. Zulkowski (3) machte Mittheilung über das isopurpurs. Ammoniak (4), das unter dem Namen „Grénat soluble" als Farbstoff Eingang gefunden hat. Bei der Darstellung desselben aus dem nach Hlasiwetz' Angaben bereiteten Kalisalze, durch Lösen in heifsem Wasser, Zusatz von Salmiak, Concentriren, Abfiltriren des gebildeten Krystallbrei's und Waschen mit Wasser wurde aus reiner Pikrinsäure kaum die Hälfte der der Theorie entsprechenden Menge gewonnen (5). Worauf diese geringe Ausbeute beruht, wurde nicht festgestellt. Da sich die Isopurpursäure nach Hlasiwetz nicht isoliren läfst, so stellte Zulkowski Färbeversuche mit dem Kali-, Ammoniak-, Baryt-

(1) Aus Bulletin de la société industrielle de Mulhouse, Juillet 1867, 323 in Bull. soc. chim. [2] X, 173; Dingl. pol. J. CXC, 428. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1858, 356. — (3) Dingl. pol. J. CXC, 49; Bull. soc. chim. [2] XI, 518. — (4) Jahresber. f. 1859, 455. — (5) 100 Th. Pikrinsäure gaben 60 Th. isopurpurs. Ammoniak; die berechnete Menge beträgt 124 Th.

Isopurpurs. Salze. und Anilinsalz an. Die Stoffe wurden in eine Lösung getaucht, die im Liter entweder nur 1 Grm. des reinen Kalisalzes oder zugleich die äquivalente Menge von Chlorammonium, Chlorbaryum und salzs. Anilin enthielt und langsam bis 80° erhitzt wurde. Die mit Alaun und Weinstein gebeizte Wolle und die mit neutraler Alaunlösung gebeizte Seide nehmen lebhaftere Farben an als die nicht gebeizte. Die nicht angesäuerte Lösung des Kalisalzes giebt ein violettes, die des Ammoniaksalzes ein dunkleres Rosenroth, das Barytsalz und noch mehr das Anilinsalz ein schönes Granatbraun; diese letztere Farbe wird auch mit allen angesäuerten Lösungen erhalten. Das rohe Ammoniaksalz giebt einen ähnlichen Farbenton, jedoch mit einer Beimischung von Gelb. Ein Rückhalt des Bades an Pikrinsäure blieb auf die Färbung ohne merklichen Einflufs.

Rosolsäure-Lacke. Adriani (1) berichtete über rothe Farblacke, welche erhalten werden, wenn man der Lösung der unreinen Rosolsäure (Aurinkuchen) in Holzgeist oder Alkalien Metallsalze, Alaun, Kalk- oder Barytsalze, in Essigsäure gelösten phosphors. Kalk u. s. w. zusetzt und die Basen oder den phosphors. Kalk durch die geeigneten Reagentien fällt.

Farbstoff-extracte. Zur Prüfung des Campecheholzextractes und anderer käuflicher Farbstoffextracte auf Verfälschungen extrahirt A. Houzeau (2) eine gewogene Menge der getrockneten Substanz successiv mit absolutem Aether und Alkohol, bestimmt das Gewicht der trockenen Auszüge und vergleicht dasselbe mit dem, welches das reine Extract bei gleicher Behandlung liefert. Ueber die Natur der Farbstoffe sollen dann Färbeversuche mit den Auszügen entscheiden.

(1) Chem. News XVIII, 17; J. pr. Chem. CV, 313; Bull. soc. chim. [2] XI, 91. — (2) Compt. rend. LXVII, 716; Dingl. pol. J. CXCI, 242.

Mineralfarben. Nürnberger Violett.

Einen als Nürnberger Violett bezeichneten patentirten Farbstoff stellt Leykauf (1) dar durch Erhitzen von Manganoxyden mit Phosphorsäure, Verdampfen bis zum Schmelzen, Erhitzen des Productes mit Ammoniakflüssigkeit oder einer Lösung von kohlens. Ammoniak, Eindampfen der decantirten Flüssigkeit, abermaliges Erhitzen des Rückstandes bis zum Schmelzen und Auskochen der erkalteten Masse mit Wasser. Das Violett scheidet sich hierbei als feinpulveriger Niederschlag ab. Leykauf legt demselben die Formel $Mn_2O_3, PO_5 + NH_4O, 2 HO, PO_5$ bei. — Eisenoxyd liefert bei gleicher Behandlung ein blaues Pulver; Gemenge von Eisenoxyd und Manganoxyden ein blau nüancirtes Violett.

Ultramarin.

W. Stein (2) machte weitere Mittheilung über das Verhalten des Ultramarins (3) zu Alaunlösung. Er vermuthet, daſs die im Ultramarin enthaltene Schwefelverbindung Schwefelaluminium ist, welches nach Seiner Beobachtung bei dem Schmelzen von Thonerde mit Schwefelnatrium, leichter bei Zusatz von Cyankalium entsteht.

Chromgrün.

Chromoxyd von schön grüner Farbe (vert impérial) wird durch langsame Fällung nach Casthelaz und Leune (4) erhalten, indem man die Lösung eines Chromoxydsalzes zur Erzeugung der grünen Modification vorläufig erhitzt und dann mit der zur Zersetzung erforderlichen Menge von Thonerdehydrat, Zinkoxydhydrat, kohlens. Zinkoxyd oder Schwefelzink (sämmtlich frisch gefällt), oder auch durch eingestellte Zink- oder Eisenstäbe zersetzt. Der ausgewaschene hydratische Niederschlag ist unmittelbar als Farbe anwendbar.

(1) Bull. soc. chim. [2] X, 67; aus deutsche Industriezeitung 1868, Nr. 38 in Dingl. pol. J. CXC, 77. — (2) J. pr. Chem. CIII, 172. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1866, 788. — (4) Bull. soc. chim. [2] X, 170; Dingl. pol. J. CXC, 429.

Mineralogie.

Allgemeines. Formeln der Mineralien.

Fr. v. Kobell (1) hat Seine Ansichten über den Werth der *typischen Formeln* für die Mineralogie mitgetheilt. Wir verweisen auf die Abhandlung, da dieselbe sich nicht in kurzem Auszuge wiedergeben läfst.

G. Tschermak (2) entwickelt *Formeln zur Berechnung der Gleichungen für den chemischen Vorgang der Mineralienbildung*, und führt an einer Reihe von Beispielen deren Anwendung aus. Als Beispiele wählt Er Pseudomorphosen, weil bei diesen das Anfangs- und Endproduct der Zersetzung am sichersten bekannt ist. Wir müssen bezüglich der Ausführung auf das Original verweisen.

Alkalische Reaction der Mineralien.

A. Kenngott (3) hat Seine frühere Mittheilung (4) über die *alkalische Reaction einiger Mineralien* vervollständigt. Wir verweisen bezüglich der einzelnen Mineralien auf die Abhandlung.

Gold und Silber.

Hiortdahl (5) beschreibt einige natürliche *Legirungen von Silber und Gold*, die sich in den verlassenen Gru-

(1) J. pr. Chem. CIII, 159; Pogg. Ann. CXXXIV, 425; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. XVII, 362. — (2) Pogg. Ann. CXXXIV, 407; Wien. Acad. Ber., 2. Abthl., LVII, 419. — (3) J. pr. Chem. CIII, 289; Bull. soc. chim. [2] X, 249; Zeitschr. Chem. 1868, 599. — (4) Jahresber. f. 1867, 970. — (5) Compt. rend. LXVII, 722; J. pr. Chem. CV, 256.

ben von Underberget bei Kongsberg fanden. Sie enthalten in 100 Th. 27, 28, 45, 50 bis 53 Th. Gold, und es lassen sich demnach zwei Gruppen annehmen, deren eine der Formel $AuAg_2$, die andere aber der Formel $AuAg_5$ entspricht (1). Nach Samuelson enthält das Gold von Kongsberg 5,5 pC. Platin und eine Spur Palladium.

Gold und Silber.

B. Silliman (2) berichtet über das *Vorkommen von Gold und Silber* in Whisky-Hill und Quail-Hill, Calaveras in der Sierra Nevada.

Th. Petersen (3) hat eine Reihe von *Mineralien aus dem Wittichener Thale* analysirt :

Arsenide und Sulfuride.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	BaO	CaO	MgO	KO	NaO	HO und org. Subst.
1)	68,87	Spur	18,80	2,79	Spur	0,17	0,31	0,36	5,12	1,62	1,96

	S	As	Sb	Bi	Co	Ni	Fe	Cu	O und HO
2)	4,71	69,70	Spur	0,97	10,11	8,52	5,05	0,94	—
3)	0,28	67,11	„	0,65	8,87	6,04	1,13	Spur	15,92
4)	0,32	69,52	—	0,33	22,11	1,58	4,63	1,78	—
5)	1,18	53,49	—	0,54	—	43,86	0,67	—	—
6)	20,16	15,57	Spur	63,38 pC. Ag.					

	AsO_5	CoO	NiO	FeO	CaO	HO	
7)	38,10	30,36	3,71	3,04	Spur	24,79	
8)	49,45	Spur	—	Spur	24,18	26,37	Spur MgO, MnO.

	S	Bi	Sb	As	Cu	Fe	Summe
9)	16,77	50,85	0,18	0,33	30,82	0,53	99,48
10)	18,66	53,87	—	—	23,96	1,70	—

1) zersetzter Granit; 2) Speiſskobalt; 3) Erdkobalt (enthält 24,25 pC. AsO_5); 4) Arsenkobalteisen; 5) Rothnickelkies; 6) Lichtes Rothgültigerz; 7) Kobaltblüthe; 8) Pharmakolith; 9) ein Kupferwismutherz, genannt *Wittichenit*. Es enthält noch Spuren von Kobalt, Nickel und Zink. Nach Abzug des Eisens als Kupferkies bleibt neben 14,93 pC. metalli-

(1) Im Original sind die Formeln AuAg und Au_2Ag_8 bezeichnet; erstere soll 47,6 pC. Gold, letztere 26,7 pC. Gold enthalten, wonach obige Formeln berechnet wurden. *A. S.* — (2) Sill. Am. J. [2] XLV, 92; Bull. soc. chim. [2] X, 391. — (3) Pogg. Ann. CXXX, 64; Jahrb. Min. 1868, 749; vgl. Sandberger, Jahrb. Min. 1868, 385 bis 432.

Arsenide. schem Wismuth eine Verbindung von der Formel $3\,Cu_2S + BiS_3$ (1); 10) ein anderes Kupferwismutherz, welches Petersen *Klaprothit* nennt. Er giebt ihm die Formel $3\,Cu_2S + 2\,BiS_3$, da Eisen als Kupferkies und 5,73 pC. Wismuth metallisch beigemengt sind. Bezüglich der an diese Analysen sich anschliefsenden Betrachtungen verweisen wir auf die Abhandlung.

Whitneyit. F. A. Genth (2) analysirte den *Whitneyit* von Lagoona (Sonora) und erhielt :

Cu	Ag	As
88,54	Spuren	11,46.

Chatamit. Fr. v. Kobell (3) beschreibt einen *Chatamit von Andreasberg* am Harz, dessen Analyse ergab :

As	S	Fe	Ni	Co	Summe
72,00	0,43	17,39	7,00	1,94	99,76,

woraus die Formel $\left.\begin{matrix}Ni\\Co\end{matrix}\right\}As_2 + 2\,FeAs_2$ sich ableitet, wenn man den Schwefel als Arsenopyrit in Abzug bringt. In der gleichen Abhandlung bespricht Kobell den Zusammenhang und die Classification einer Anzahl kobalt- und nickelhaltiger Mineralien, welche letztere sich auf das Verhalten dieser Mineralien, beim Lösen in Salpetersäure und Erhitzen vor dem Löthrohr, gründet.

Mispickel. V. v. Zepharovich (4) berichtet über genaue Messungen von *Mispickel-Krystallen*. Die Fundorte sind : 1) Walchen bei Oeblarn im Ennsthale (Steyermark), stark glänzende glattflächige Krystalle der Form $\infty P \,.\, \check{P}\infty$, zuweilen mit $^1/_2\check{P}\infty$, liegen in feinkörniger Pyritmasse. Die

(1) Petersen hat später (Jahrb. Min. 1869, 337) die Analyse des Wittichenits corrigirt, und deren Resultate angegeben wie folgt :

S	As	Sb	Bi	Fe	Cu	Ag	Zn	Summe
20,30	0,79	0,41	41,13	0,35	36,76	0,15	0,13	100,02.

— (2) Sill. Am. J. [2] XLV, 305; J. pr. Chem. CV, 248; Bull. soc. chim. [2] X, 383. — (3) J. pr. Chem. CIV, 315; Jahrb. Min. 1869, 87. — (4) Jahrb. Min. 1868, 79 aus Wien. Acad. Ber., 2. Abth., LVI, 21.

Mispickel.

Mittel aus vielen Messungen sind : $\infty P \begin{cases} 111^0 10' 38'' \\ 68^0 46' 58''. \end{cases}$ $\breve{P} \infty \begin{cases} 80^0 16' 25'' \\ 99^0 44' 58'' \end{cases}$ 2) Freiberg, Sachsen. In weifser zerreiblicher Masse eingewachsen. Krystalle, $^1/_4 \breve{P} \infty . \infty P$. Als Mittel für ∞P 111° 27′. 3) Breitenbrunn, Sachsen. Tafelartige Krystalle : $^1/_4 \breve{P} \infty . \breve{P} \infty . \bar{P} \infty . \infty P$. Mittel mehrerer Messungen ∞P = 111° 29′; $\breve{P} \infty$ = 28° 24′; $\bar{P} \infty$ = 58° 36′. 4) Reichenstein, Schlesien. Kleine stark glänzende Krystalle, meist ∞P, $\breve{P} \infty$. ∞P = 111° 30′. 5) Eisenerz, Steyermark (neues Vorkommen). Krystalle der Combination $^1/_4 \breve{P} \infty . \infty P$, bis 7^mm^ in der Brachydiagonale erreichend, einzeln oder gruppenweise eingewachsen in graulichweifsem Quarz, der körnigen Mispickel, Eisenspath und Fragmente von Thonschiefer umschliefst. Nach verschiedenen Messungen ∞P = 111° 42′. 6) Joachimsthal, Böhmen. Kryställchen der Combination $\infty P . ^1/_8 \breve{P} \infty$ oder mit $\breve{P} \infty$ zahlreich in Talkschiefer eingewachsen : ∞P = 111° 10′ und $^1/_8 \breve{P} \infty$ = 133° 30′.

Gersdorffit.

D. Forbes (1) beschreibt einen *Gersdorffit* (Amoibit, Nickelarsenglanz) von Craigmuir, Grube am Loch Fyne, Argyleshire, Härte 3,75, spec. Gew. 5,65 bis 5,49 bei 25°,2 von der Zusammensetzung :

As	S	Ni	Fe	Co	Mn	Cu	MgO	Unlösliches
34,45	20,01	21,59	13,12	6,32	0,33	Spur	0,66	2,71
35,84	19,75	23,16	11,02	6,64	0,33	Spur	0,66	2,60.

Polytelit.

D. Forbes (2) beschreibt einen *Polytelit* mit 11,25 pC. Silber, von Tyddynglwadis, Silber-Bleigrube im Thal des Flusses Mawddach (North Wales).

Glanzkobalt.

Nach G. Rose (3) findet sich der Glanzkobalt bei Daschkessan, zwischen Elisabethpol und dem See Gortscha, in einem Seitenthal des Scham Chor, eines rechten

(1) Phil. Mag. [4] XXXV, 181; J. pr. Chem. CIV, 466. — (2) Phil. Mag. [4] XXXV, 171. — (3) Jahrb. Min. 1868, 848 aus Zeitschr. deutsch. geolog. Gesellsch. XX, 1, 233.

Glanzkobalt. Nebenflusses des Kur; er bildet hier ein zwei Fufs mächtiges Lager unter dem Magneteisenerz, das auf der Höhe des steilen Gehänges des Thales vorkommt. Die Krystalle des Glanzkobalts von Quarz und Eisenglanz begleitet, zeigen die Combination : $\infty O \infty . \frac{\infty O 2}{2} . O . 2 O 2$. Die Flächen des Trapezoëders wurden bis jetzt bei diesem Mineral noch nicht beobachtet.

Enargit. E. W. Root (1) beschreibt einen *Enargit* von Morgensterngrube, Moguldistrict, in Californien. Härte = 4, spec. Gew. = 4,34. Mittel aus zwei Analysen :

S	Cu	As	Sb	Fe	SiO_2	Summe
31,66	45,95	13,70	6,03	0,72	1,08	99,14.

Es leitet sich hieraus die Formel $3 Cu_2S + (As, Sb)S_5$ ab, wenn Eisen als Eisenpyrit und Kieselsäure als solche in Abzug gebracht wird.

B. Burton (2) macht folgende Mittheilungen : *Enargit von Colorado.* Er findet sich auf Gängen mit Eisenkies und Quarz. Härte = 3, spec. Gew. 4,43. Auf vollkommenen Spaltungsflächen Metallglanz. Mittel aus zwei Analysen :

S	As	Cu	Sb	Fe	Summe
31,56	17,80	47,58	1,37	1,04	99,35.

Hiernach ist die Formel $3 Cu_2S + AsS_5$, mit der des Enargits aus Peru und Chile übereinstimmend.

Jamesonit. *Silberhaltiger Jamesonit* bildet derbe und stengelige Partien; Härte = 2,5, spec. Gew. 6,03. Mittel aus zwei Analysen :

S	Sb	Pb	Ag	Cu	Fe	Summe
19,06	29,26	43,86	6,14	1,55	0,05	100,02.

Demnach die Formel : $2 (Pb, Ag, Cu)S + SbS_3$. Das Mineral findet sich auf der Shebagrube, Star City, Nevada, in Gesellschaft von Blende, Fahlerz und Quarz.

(1) Sill. Am. J. [2] XLVI, 201; Jahrb. Min. 1869, 85. — (2) Sill. Am. J. [2] XLV, 34; J. pr. Chem. CV, 58; Bull. soc. chim. [2] X, 388; Jahrb. Min. 1868, 747.

Silberhaltiger Tetrahedrit von der Sotogrube, Star City, Nevada, bildet derbe Massen von stahlgrauer Farbe. Spec. Gew. 5,00.

Tetrahedrit.

S	Sb	Cu	Ag	Zn	Fe	Rückstand	Summe
24,35	27,35	27,40	14,59	2,31	4,27	0,35	100,62.

Die Zusammensetzung nähert sich der des Fahlerzes von Wolfach. Das Mineral wird von Blende, Eisenkies und Quarz begleitet.

Eisenkies.

Nach Marquardt (1) findet sich auf der Grube Ernestus und Ermecke bei Altenhunden ein *Eisenkies*, der nach Carstanjen bis $^1/_2$ pC. *Thallium* enthält.

Bornhardtit.

F. A. Genth (2) theilt die Analyse eines *Bernhardtits* von Arizona mit, welche ergab :

Cu	Fe	S
50,41	20,44	28,96.

Eisennickelsulfuret.

D. Forbes (3) beschreibt ein *Eisennickelsulfuret*, welches sich bei Schlofs Inverary (Argyleshire) findet. Dasselbe enthält :

S	Ni	Fe
38,01	11,33	50,66

und Forbes giebt ihm danach die Formel $5 FeS + NiS$ oder $5 Fe_7S_8 + 7 NiS$. Das Erz ist magnetisch. Härte = 3,5. Spec. Gew. 4,5. Damit stimmt ein anderes Erz von Craigmuir (Loch Fyne) überein (4) vom spec. Gew. 4,602, welches enthält :

S	Ni	Fe	Co	Cu	As	SiO_2 und Gangart
37,99	10,01	50,87	1,02	Spur	0,04	0,38.

Cosalit.

F. A. Genth (5) beschreibt unter dem Namen *Cosalit* ein neues Mineral, welches in einer Silbergrube

(1) Jahrb. Min. 1868, 608 aus Verhandl. naturhist. Vereins von Rheinland u. Westphalen XXIV, 104. — (2) Sill. Am. J. [2] XLV, 319; Bull. soc. chim. [2] X, 387; J. pr. Chem. CV, 252. — (3) Phil. Mag. [4] XXXV, 174; J. pr. Chem. CIV, 464. — (4) Phil. Mag. [4] XXXV, 180. — (5) Sill. Am. J. [2] XLV, 319; J. pr. Chem. CV, 252; Jahrb. Min. 1868, 847; Bull. soc. chim. [2] X, 387.

Cosalit.

bei Cosala, Provinz Sinaloa in Mexiko, vorkommt. Es findet sich in Quarz eingebettet. Ein Fragment liefs die Flächen eines stark vertical gestreiften rhombischen Prisma's erkennen; es ist bleigrau, metallglänzend und wird von Glanzkobalt begleitet. Zwei Analysen ergaben :

Pb	Ag	Bi	Co	As	S	Summe
37,72	2,48	39,06	2,41	3,07	15,59	100,33
33,99	2,81	37,48	4,22	5,37	15,64	99,51.

Hiernach erhält es die Formel 2 PbS + BiS_3.

Tellurmineralien. Petzit, Altait, Melonit, Calaverit, Tetradymit, Montanit.

F. A. Genth (1) analysirte eine Anzahl amerikanischer *Tellurmineralien* :

		Au	Ag	Pb	Ni	Te
1)	Petzit a	25,35	41,63	—	—	33,28
	(Hessit) b	25,28	41,37	—	—	33,42
2)	Altait	0,26	1,17	60,71	—	37,31
3)	Melonit	—	4,08	0,72	20,98	73,43
4)	Calaverit	40,81	3,30	—	—	55,94.

1) a von der Stanislausgrube, Cy. Calaveras, Californien; b von der Golden Rulegrube, Cy. Tuolumne, Formel AuTe + 3 AgTe; 2), 3) und 4) von der Stanislausgrube.

5) *Tetradymit* von der Phönixgrube, Cy. Cabarrus, Nordcarolina und von Montana :

Quarz	Fe_2O_3	Bi	Te	S	Cu	Fe	
0,78	0,90	50,43	47,9	—	—	—	von Montana
—	—	57,70	36,28	5,01	0,41	0,54	„ Phönixgrube.

6) *Montanit*, ein Oxydationsproduct des letzteren; findet sich auch noch zu Davidson, Nordcarolina :

Fe_2O_3	PbO	CuO	BiO_3	TeO_3	HO	
0,56	0,39	—	66,78	26,83	5,94	von Montana
1,26	—	1,04	68,78	25,45	3,47	„ Davidson.

(1) Sill. Am. J. [2] XLV, 306; J. pr. Chem. CV, 248; Jahrb. Min. 1868, 844; Bull. soc. chim. [2] X, 383.

Wasserfreie Oxyde. Quarz.

C. Jenzsch (1) hat Seine Mittheilung (2) über die Gesetze regelmäfsiger Verwachsungen mit gekreuzten Hauptaxen am Quarze fortgesetzt.

Tridymit.

G. vom Rath (3) beschreibt ein, von Ihm *Tridymit* genanntes Mineral, welches in einem trachytischen Porphyr vom Berge St. Christobal bei Pachuca in Mexiko eingebettet sich findet, 96 pC. Kieselsäure enthält, und namentlich interessant ist, durch die vorzüglichen Zwillings- und Drillingsformen (daher der Name), welches es bildet. Die Krystalle sind hexagonal und ihre Zwillingsebene ist eine Hexagondodecaëderfläche. Das spec. Gewicht des Minerals ist bei 15 bis 16° = 2,295 bis 2,326 und bei 18°,2 = 2,282. vom Rath hält das Mineral für eine neue Form der Kieselsäure, die auffallend wegen ihres, dem des Opals, also der amorphen Kieselsäure gleichkommenden, niederen spec. Gew. ist. Bezüglich der genaueren Krystallbeschreibung verweisen wir auf die Abhandlung.

F. Sandberger (4) theilt mit, dafs Er Tridymit in Drusen eines Trachyts von Mont d'or (Auvergne) gefunden habe. Interessant ist dieser Fund hauptsächlich deshalb, weil in denselben Drusen sich gewöhnliche Quarzkrystalle fanden.

Bergkrystall.

Fr. Scharff (5) hat in einer ausführlichen Abhandlung den *Bergkrystall von Carrara* beschrieben, und hieran Betrachtungen über den Aufbau der Krystalle gereiht, bezüglich deren wir auf die Abhandlung verweisen.

Eisenglanz.

Nach Fr. Hessenberg (6) zeigt ein in der Senckenbergschen Sammlung in Frankfurt befindliches Exemplar

(1) Pogg. Ann. CXXXIV, 540. — (2) Jahresber. f. 1867, 978. — (3) Berl. Acad. Ber. 1868, 201; Pogg. Ann. CXXXIII, 507; CXXXV, 437; Jahrb. Min. 1868, 485, 744; Instit. 1868, 423; J. pr. Chem. CIV, 459; Chem. Centr. 1868, 704; Zeitschr. Chem. 1868, 666; 1869, 410. — (4) Jahrb. Min. 1868, 466. — (5) Jahrb. Min. 1868, 822. — (6) Jahrb. Min. 1868, 483 aus Mineralog. Notiz. 1868, VIII, 33 bis 39.

von *Eisenglanz* aus Keswick in Cumberland die Combination : R . $^4/_3$ P 2, $^1/_9$ R . — $^1/_5$ R — $^5/_{26}$ R . 0 R. Davon sind neu $^1/_9$ R und — $^5/_{26}$ R.

Pleonast. A. Kenngott (1) beobachtete an einem 2 Millimeter grofsen *Pleonastkrystall* vom Vesuv kleine Flächen des Hexaëders in Combination mit Octaëder und Dodecaëder.

Chrysoberyll. Nach Frischmann (2) erklären sich die *Zwillingskrystalle des Chrysoberylls* folgendermafsen : 1) Das Brachydoma tritt nur mit der Hälfte seiner Flächen auf, und es liegt bei den amerikanischen und den sibirischen regelmäfsigen Verbindungen des Minerals nur Juxtaposition, nicht Penetration zu Grunde. 2) Es ist nur ein Zwillingsgesetz, nämlich das nach der Zwillingsebene 3 P̆ ∞ nöthig, deren Bau zu erklären. 3) Die sogenannten Drillinge sind als Zwölflinge zu betrachten, bestehend aus sechs Hemitropien, die sich in den Flächen ∞ P̆ ∞ berühren, und gleichen sich mithin die bisher stattgefundenen Differenzen bei den regelmäfsigen Verwachsungen der Chrysoberyllkrystalle aus.

Pegmatit. F. J. Wilk (3) theilt einige Beobachtungen mit über den *Pegmatit*, wie er sich im Granit bei Helsingfors findet. Derselbe ist meist grobkörnig, zuweilen nimmt er jedoch eine mehr feinkörnige Structur an, und als solcher bildet er das Muttergestein des Chrysoberylls, welcher in Helsingfors gefunden wurde. Spec. Gew. 3,64. Seine Analyse ergab :

Al_2O_3	Be_2O_3	FeO	Summe
79,77	17,81	4,10	101,68.

Ferner theilt Wilk die Analyse eines *pyroxenähnlichen Minerals* mit, welches bei Helsingfors gefunden wurde, und welches sich in seiner Zusammensetzung mehr dem Hypersthen nähert. Dasselbe enthält :

(1) Jahrb. Min. 1868, 605 aus Mineralog. Notiz. 1868, VIII, 45. — (2) Jahrb. Min. 1868, 80 aus Sitzungsber. der königl. bayr. Acad. 1867, 429, 434; vgl. auch Jahresber. f. 1861, 976 und f. 1862, 714. — (3) Jahrb. Min. 1868, 184.

SiO_2	Al_2O_3	MgO	FeO	CaO	Summe
48,64	4,33	16,54	27,42	3,23	100,16.

Braunstein.

Bolley (1) theilt folgende Analyse eines *barythaltigen Braunsteins* von Romanèche mit :

Fe_2O_3	BaO	Mn_2O_3	MnO_2	HO	in HO unlöslich
0,38	16,49	15,81	63,90	0,78	1,42.

Chrompicotit.

Die Analyse eines *Chrompicotits* ergab nach Th. Petersen (2) :

Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CoO, NiO	Summe
12,13	56,54	18,01	0,46	14,08	Spur	101,22.

Das Mineral findet sich in dem Olivinfels von Dun Mountain (Neu-Seeland).

Chromeisenstein.

J. Clouet (3) gelangte durch die Analyse eines *Chromeisensteins* von Ile à Vaches zur Formel $Cr_2O_3, 2FeO$. Gleichzeitig giebt Er die Formeln verschiedener anderer Sorten Chromeisenstein folgendermafsen an :

Cr_2O_3, FeO	von Rufsland (Gouv. Orenburg), Smyrna, Drontheim, Steiermark.
Cr_2O_3, 2 FeO	„ Amerika, Norwegen (Christiania), Ungarn, Frankreich.
3 Cr_2O_3, 2 FeO	„ Rufsland (Gouv. Viatka).
5 Cr_2O_3, 4 FeO	„ Alt-Orsowa (Banat).
5 Cr_2O_3, 6 FeO	„ Indien.
5 Cr_2O_3, 8 FeO	„ Shetländ. Inseln, Californien.
2 Cr_2O_3, 3 FeO	„ Australien.

Diese Bemerkungen beleuchtet Eug. Peligot (4), indem Er hervorhebt, dafs das Aequivalentverhältnifs von Sauerstoff zur Summe der Metalläquivalente in allen Chromeisensteinen nahezu 4 : 3 sei und dafs man mithin denselben die allgemeine Formel des Magneteisens M_3O_4 geben könne (worin M theils Chrom, theils Eisen bezeichnet).

(1) J. pr. Chem. CIII, 478. — (2) Jahrb. Min. 1869, 370 aus dem neunten Bericht d. Offenb. Ver. f. Naturkunde. — (3) Compt. rend. LXVII, 762; J. pr. Chem. CV, 255. — (4) Compt. rend. LXVII, 871; Instit. 1868, 394; Ann. chim. phys. [4] XVI, 100.

Wasserhaltige Oxyde. Umbra.

E. Reichardt (1) theilt zwei Analysen einer *Umbra* aus der Nähe von Gutha mit :

	Fe_2O_3	FeO	Mn_3O_4	Lösliche SiO_2 Sand u. Thon	Al_2O_3	CaO, CO_2	MgO	HO
Rohe Umbra	30,0	1,8	—	15,0	4,0	9,0	Spur	40,0
Geschlämmte „	45,0	6,3	6,0	13,0	2,0	Spur	6,5	23,0

Silicate. Constitution der natürlichen Silicate.

Die Schwierigkeit, welche die Feststellung der chemischen Constitution vieler, selbst sehr genau untersuchter (natürlicher) Silicate darbietet, beruht nach Rammelsberg's Ansicht (2) mehr auf deren Gehalt an isomorphen Mischungen, die eine Folge ihrer sehr langsamen Bildung sind und die einzelnen Grundverbindungen ganz verdecken können, als auf der gewöhnlich angenommenen grofsen Zahl von Sättigungsstufen, welche die Kieselsäure in ihren Salzen darbietet, insofern diese sich durch eine richtige Interpretation der Zusammensetzung auf eine viel geringere reducirt. Rammelsberg nimmt insbesondere an, dafs der Wasserstoffgehalt solcher Silicate, die erst in hoher Temperatur Wasser abgeben, als einwerthiges Metall fungirt. Er zeigt an einigen Beispielen, dafs die Zusammensetzung mancher wasserhaltigen Silicate einen sehr einfachen und mit dem für isomorphe wasserfreie Silicate angenommenen übereinstimmenden Ausdruck erhält, wenn man den in denselben enthaltenen festgebundenen Wasserstoff als Vertreter einwerthiger Metalle (in Kaliglimmern) oder der äquivalenten Menge zweiwerthiger (im Dioptas) betrachtet und hofft, dafs durch weitere Untersuchungen die Constitution der natürlichen Silicate sich als eine verhältnifsmäfsig einfache aufklären wird.

Auch J. E. Reynolds (3) und V. Wartha (4) theilen Ihre Ansichten über die Constitution der Silicate mit.

(1) Arch. Pharm. CXXXVI, 87. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 218; Chem. Centr. 1869, 77. — (3) Phil. Mag. [4] XXXVI, 274. — (4) Jahrb. Min. 1869, 484 aus Ungar. Acad. Nov. 1868.

R. Bunsen (1) theilt eine Methode der *Berechnung gemischter Feldspathe* mit, mit Hülfe deren sich in sehr einfacher Weise ermitteln läfst, wie viel Molecüle der constituirenden Theile in einem gemischten Feldspath vorhanden sind. Aus der Analyse eines Oligoklas von Elba berechnet Er beispielsweise, dafs darin 1,00 Mol. Anorthit gemischt mit 3,94 Mol. Albit angenommen werden könne.

Berechnung gemischter Feldspathe.

A. Remelé (2) giebt den *Hypersthenen* die allgemeine Formel $\left.\begin{matrix}\overset{''}{R}\\ Si\end{matrix}\right\}\Theta_3$, wo $\overset{''}{R}$ = Ca, Mg und Fe; speciell dem thonerdehaltigen Hypersthen von Farsund die Formel $6\left.\begin{matrix}\overset{''}{R}\\ Si\end{matrix}\right\}\Theta_3 + R_2\Theta_3$ (wo $R_2 = Al_2$ und Fe_2), indem Er isomorphe Vertretung von $\overset{''}{R}\overset{IV}{Si}$ durch $\overset{VI}{R_2}$ dabei annimmt. Den Hypersthenen gleich betrachtet er die Broncite. Zugleich macht Er darauf aufmerksam, dafs die Mischung der beiden Theile $\left.\begin{matrix}\overset{''}{R}\\ Si\end{matrix}\right\}O_3$ und R_2O_3 häufig im Verhältnifs von 6 : 1 stattfinde, wie sich diefs ähnlich beim Ilmenit und Karinthin zeige. Die Zusammensetzung des Farsunder Hypersthens ist folgende :

Hypersthen.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Summe	
47,81	10,47	3,94	10,04	25,31	2,12	99,69	Mittel aus 4 Analysen.

In einer zweiten Mittheilung (3) giebt A. Remelé folgende Zusammensetzung des Hypersthens von der St. Pauls Insel an der Küste von Labrador :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Summe (4)
49,85	6,47	2,25	14,11	0,67	24,27	2,37	99,99.

Hiernach leitet sich folgende Formel ab :

$11\,\overset{''}{R}Si\Theta_3 + R_2\Theta_3$, worin $\overset{''}{R}$ = Mg, Ca, Fe und Mn, und $R_2 = Fe_2$ und Al_2 bezeichnet.

(1) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI, 188. — (2) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 30. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 148. — (4) Dieser Hypersthen enthielt geringe Spuren von Phosphorsäure, der von Farsund etwas gröfsere.

Die älteren Analysen der Hypersthene von der St. Pauls Insel von Damour, und Klaproth und Muir, führen zu etwas anderem Verhältniſs der beiden constituirenden Theile.

Olivin. G. vom Rath (1) beschreibt einen *Olivinzwilling* vom Vesuv, auſserdem einen *Olivin* (2), der in einer Druse eines krystallinisch-körnigen Sanidingesteins (bei Laach) sich fand. Letzterer zeigte die Combination $\infty\bar{P}\infty . \infty\breve{P}\infty . \infty\breve{P}2 . \infty\breve{P}4 . 2\breve{P}\infty . \breve{P}\infty . \bar{P}\infty . 2\breve{P}2 . P . 0P$. Die Farbe des Minerals läſst einen Gehalt an Titansäure vermuthen.

Willemit. W. G. Mixter (3) berichtet über zwei Arten von *Willemit* und einer Art von *Tephroït*. Ein apfelgrüner Willemit hat die Härte = 5,5 und das spec. Gew. 4,16, findet sich in Gängen von Franklinit, Rothzinkerz und Kalkspath in der Grube Mine Hill (Grafschaft Sussex in New-Jersey) und ein honiggelber Willemit von der Härte = 5,5 und spec. Gew. 4,11 findet sich ebendaselbst in Kalkspath eingebettet. Die Analysen ergaben :

	SiO_2	ZnO	MnO	FeO	MgO	Glühverlust
Apfelgrüner Willemit	27,40	66,83	5,73	0,06	Spur	0,18
Honiggelber „	27,92	57,83	12,59	0,62	1,14	0,28.

Tephroït. Ein Tephroït ebendaher, enthält eingesprengt Rothzinkerz und blaſsgrünen Willemit. Härte = 5,5, spec. Gew. 4,00. Die Analyse ergab :

SiO_2	ZnO	MnO	FeO	CaO	MgO	Glühverlust
29,44	7,36	57,31	0,87	2,51	2,50	0,27.

Harmotom. Wöhlerit. Descloizeaux (4) erklärt auf Grund der optischen Untersuchung die Krystallform des *Harmotoms* und *Wöhlerits* für klinorhombisch. Wir verweisen bezüglich der Einzelnheiten auf die Abhandlung.

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 581. — (2) Pogg. Ann. CXXXV, 579; Jahrb. Min. 1869, 368. — (3) Sill. Am. J. [2] XLVI, 230; J. pr. Chem. CV, 317; Jahrb. Min. 1869, 233. — (4) Compt. rend. LXVI, 199; Instit. 1868, 34; Lond. R. Soc. Proc. XVI, 319.

Laacher Sanidin.

G. vom Rath (1) beschreibt den *Laacher Sanidin*, dessen Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	BaO	CaO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
64,59	18,78	0,41	0,50	11,70	4,29	0,11	100,38.

Er nimmt darin isomorphe Vertretung von Kali durch Natron an und bestreitet die allgemeine Gültigkeit der von Tschermak (2) entwickelten Ansichten über die Constitution der Feldspathe. Bezüglich der anderen Punkte der ausführlichen Abhandlung müssen wir auf das Original verweisen.

Staurolith.

K. Peters (3) berichtet über den *Staurolith* von St. Radegund in Steyermark. Die Analyse desselben ergab :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
30,42	54,06	10,09	0,75	2,01	1,67	99,00.

Almandin. Spessartin.

Fr. v. Kobell (4) theilt die Analysen eines *Almandin* aus Nordcolumbien und eines *Spessartin* von Aschaffenburg mit :

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3	MnO
1)	40,6	18,5	1,1	5,4	17,1	4,2	12,5
2)	38,70	18,50	—	—	13,32	1,53	27,40.

Labradorit.

H. Vogelsang (5) hat den *Labradorit* von der Küste von Labrador mikroscopisch untersucht. Er fand in demselben sogenannte „Mikrolithe", über deren Bedeutung für die Farbe des Minerals sowohl, als auch über deren mineralogischen Character Er Untersuchungen angestellt hat. Wir verweisen auf die ausführliche Abhandlung, welcher Tafeln in Farbendruck beigegeben sind. Bei dieser Gelegenheit theilt Vogelsang folgende Analyse eines Labradorits mit :

(1) Pogg. Ann. CXXXV, 561; Jahrb. Min 1869, 372. — (2) Jahresber. f. 1865, 883. — (3) Jahrb. Min. 1868, 352, 846; Instit. 1868, 328 aus Verhandl. geolog. Reichsanstalt 1867, Nr. 14, 315 bis 316. — (4) J. pr. Chem. CV, 195, 197; Jahrb. Min. 1869, 234, 235. — (5) Arch. néerl. III, 1.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	Summe
56,21	29,19	1,31	11,14	0,51	1,37	Spur	99,73.

Damourit.

G. Tschermak (1) beschreibt eine *Pseudomorphose von Cyanit nach Damourit,* deren Resultat ein Mineral von höchst merkwürdigem, dem des Onkosin gleichenden Verhalten ist. Die Analyse des Damourits ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
45,48	38,15	Spur	0,17	0,76	9,25	1,12	4,69	99,62.

Hornblende

Fr. Nies (2) berichtet über die *Krystallform einer Hornblende* aus dem Basalt von Härtlingen in Nassau, die besonders durch das Vorherrschen der Hemipyramide characterisirt ist. Nach einer Mittheilung von R. Blum (3) kommt derselbe Typus nicht nur bei den Hornblenden, sondern auch bei den *Augitkrystallen,* welche am Wolfsberg bei Czernoschein in Böhmen sich finden, vor.

Hauyn.

Fr. Hessenberg (4) hat einen eigenthümlichen Krystall von *Hauyn* von Marino am Albaner Gebirge beschrieben.

Wasserhaltige Silicate. Aquacreptit.

U. Shepard (5) beschreibt ein neues Mineral, das sich in West-Chester in Pennsylvanien findet, und welchem Er wegen seines Verhaltens im Wasser den Namen *Aquacreptit* gegeben hat. Es findet sich im Serpentin. Härte = 2,5, spec. Gew. 2,05 bis 2,08. Zerbrechlich, gelblichbraun. Zwei Analysen ergaben :

SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	HO	Summe
43,03	5,56	19,58	12,30	17,40	97,87
41,00	4,00	17,60	13,30	23,00	98,90.

Beim Glühen verliert es 23 pC. an Gewicht.

Pyrophyllit.

Nach Gümbel (6) ist das seither für Talk gehaltene Mineral, welches in manchen älteren Thonschiefern als

(1) Jahrb. Min. 1869, 482 aus Wien. Acad. Ber. LVIII, 2. Abthl., Juniheft. — (2) Jahrb. Min. 1868, 53. — (3) Jahrb. Min. 1868, 464. — (4) Jahrb. Min. 1868, 606 aus Mineralog. Notiz. VIII, 43 bis 44. — (5) Sill. Am. J. [2] XLVI, 256; Jahrb. Min. 1869, 84. — (6) Jahrb. Min. 1869, 83 aus Ber. bayer. Acad. 1868, I, 498.

Versteinerungsmittel der Graptolithen auftritt, *Pyrophyllit*, wie sich aus folgender Analyse ergiebt :

Pyrophyllit.

SiO_2	Al_2O_3	HO	Summe
58,87	34,87	5,77	99,51.

J. Wallace Young (1) theilt die Analyse eines grünen faserigen Minerals von Cathkin mit :

SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	HO	CaO, CO_2
31,95	15,40	21,10	20,95	6,30	4,30
33,38	16,10	22,04	21,90	6,58	—

Wilsonit.

Nach E. W. Roos (2) bildet der *Wilsonit* aus der Grafschaft St. Lawrence pfirsichblüthrothe prismatische Aggregate. Härte = 3,5; spec. Gew. 2,77 bis 2,78. Glasglänzend und durchscheinend. Nach Abzug von 15 pC. Kalkspath, welcher beigemengt ist, enthält er :

SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	KO	NaO	HO	Summe
47,46	30,51	3,63	0,53	8,78	2,43	6,09	99,43.

Der Wilsonit ist begleitet von Kalkspath, grüner Hornblende (Pargasit) und Steatit, und durch die ganze Masse des Minerals sind kleine Graphitblätter zerstreut.

Epiphanit. Steinmark. Damourit. Pyrophyllit.

Igelström (3) theilt folgende Mineralanalysen mit :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	HO	KO, NaO
1)	37,11	21,13	—	20,00	Spur	—	14,03	7,83	—
2)	40,09	44,18	—	—	—	9,76	4,60	1,32	—
3)	50,26	36,77	—	—	—	—	—	12,91	—
4)	43,41	35,17	4,62	—	—	—	1,40	4,50	10,90
5)	59,86	33,44	0,77	—	—	Spur	0,44	7,46	—

1) *Epiphanit* $3(2RO.SiO_2) + 2Al_2O_3.3SiO_2 + 4HO$ (4). Grüner chloritischer Bestandtheil eines Glimmerschiefers von Tväran (Wermland); 2) der andere weifse margaritähnliche Bestandtheil desselben Glimmerschiefers;

(1) Chem. News XVIII, 216. — (2) Sill. Am. J. [2] XLV, 47; Bull. soc. chim. [2] X, 387; J. pr. Chem. CV, 128. — (3) J. pr. Chem. CIV, 463. — (4) Igelström nimmt die Kieselsäure SiO_3 an und demnach sind seine Formeln anders geschrieben.

3) *Steinmark* in einem titanhaltigen Glimmerschiefer, von Horrsjöberg des Neukirchspiels (District Elfdal); 4) *Damourit,* ebendaher; 5) *Pyrophyllit,* ebendaher, mit der Formel $Al_2O_3 . 3 SiO_2 + HO$.

Thomsonit. Nach K. Haushofer (1) kommt *Thomsonit* auf der Seisser Alpe, begleitet von Kalkspath, in blätterigen und breitstrahligen Parthien vor. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	NaO	HO
39,60	31,55	11,98	4,10	13,10.

Kämmererit. Nach N. v. Kokscharow (2) hat der *Kämmererit* zur Grundform eine hexagonale Pyramide, deren Endkanten = 122°30′15″, deren Seitenkanten = 148°16′20″. Er findet sich besonders in den Umgebungen des See's Itkul, in der Gegend von Bisserk, stets auf Klüften von Chromeisenerz.

Kotchoubeyit. Pennin. N. v. Leuchtenberg (3) theilt die Resultate der Untersuchung von *Kotchoubeyit, Kämmererit* und *Pennin* mit. Er erklärt auf Grund der optischen Eigenschaften Kotchoubeyit für eine eigenthümliche Species der Chlorite, während Kämmererit nur als ein chromhaltiger Pennin anzusehen sei. Die Analysen gaben folgende Resultate :

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	MgO	HO	Summe
Kotchoubeyit	32,67	13,18	4,09	2,22	35,75	12,63	100,53
Kämmererit	32,78		18,90		35,54	12,78.	

Daraus entwickelt Leuchtenberg die Formeln :

Kotchoubeyit	$7 SiO_2 . 2 Al_2O_3 . 12 MgO . 9 HO$	zweiaxig.
Kämmererit und Pennin	„ „ „ „	einaxig.

Melopsit. Nach Fr. Goppelsröder (4) ist der *Melopsit* ein Magnesiasilicat mit nur geringem Thonerdegehalt, wie aus folgender Analyse hervorgeht :

(1) J. pr. Chem. CIII, 305; Jahrb. Min. 1869, 84. — (2) Jahrb. Min. 1868, 77 aus Materialien zur Mineralogie Rufslands V, 55 bis 65. — (3) N. Petersb. Acad. Ber. III, 33. — (4) J. pr. Chem. CV, 126; Jahrb. Min. 1869, 232.

Verlust beim Glühen, HO u. org. Substanz	SiO_2	MgO	CaO	FeO	Al_2O_3
4,588	50,099	35,844	3,862	0,021	5,616.

Ivigtit. Th. D. Rand (1) beschreibt ein neues Mineral, welches im Kryolith von Ivigtok in Grönland vorkommt und das Er *Ivigtit* nennt. Es ist von blafsgelblichgrüner Farbe, manchmal gelb, seine Härte = 2 bis 2,5, spec. Gew. 2,05. Die Analyse, welche wegen Mangels an Material ziemlich ungenau ausfiel, ergab :

HO	Fl	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	NaO	Verlust
3,42	0,75	36,49	7,54	24,09	16,03	11,68.

Serpentin. G. Rose (2) giebt an, dafs der *Serpentin von Reichenstein* in Schlesien, der nach Wöhler seine schwarze Färbung innig beigemengtem Magneteisen verdankt, selbst magnetisch ist, sich in Salzsäure unter Zurücklassung weifser Kieselsäure allmälig auflöst, und in Wasserstoffgas geglüht Wasser und ein Sublimat von Arsenik liefert, während er dabei schwarz wird, und dann von vielen feinen Adern von metallischem Eisen (und einem niedrigen Arsenikeisen?) durchzogen erscheint. Eine Analyse durch Ulex gab :

SiO_2	MgO	Al_2O_3	Fe_3O_4	FeAs	HO	Summe
37,16	36,24	1,43	10,66	2,70	12,15	100,34.

Achtaragdit. Nach R. Hermann (3) ist der *Achtaragdit* eine Verbindung von 70,23 Th. Granat und 28,71 Th. MgOHO und vermuthlich entstanden aus einer Mischung von 1 Mol. Granat und 2 Mol. Boracit. Durch Wasserdämpfe könnte die Borsäure aus dieser Mischung ausgetrieben worden sein. Er stellt ein Triakistetraëder $\frac{2O2}{2}$ dar. Seine Härte = 2,5; spec. Gew. 2,32 und Zusammensetzung :

(1) Sill. Am. J. [2] XLVI, 400; Jahrb. Min. 1869, 234. — (2) Jahrb. Min. 1868, 78 aus Zeitschr. deutsch. geol. Gesellsch. XIX, Nr. 2, 243. — (3) J. pr. Chem. CIV, 182; Bull. soc. chim. [2] X, 390; Jahrb. Min. 1869, 86.

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	CO_2	HO	MnO	Summe
28,27	13,06	14,07	0,42	14,41	20,07	1,00	8,64	Spur	99,94.

Das Eisenoxydul des Granats scheint hiernach fast vollständig in Oxyd übergegangen zu sein.

Titanate und Niobate. Sphen.

Der *Sphen* aus dem Zillerthale zeigt nach Fr. Hessenberg (1) als vorherrschende Gestalten der Zwillingsgruppe : $0P . {}^2/_3 P2 . P\infty . \infty P\infty . P\infty$, während untergeordnet erscheinen : $\infty P3 . {}^1/_3 P\infty . 4P4 . -2P2 - {}^1/_2 P . 8P8 . 3P\infty . \infty P8$.

Greenovit.

Fr. Hessenberg (2) berichtet über einen in der Senckenbergischen Sammlung befindlichen *Greenovitkrystall* von St. Marcel. Derselbe zeigt, am einen Ende gut ausgebildet, folgende Flächen: $-2P2 . {}^2/_3 P2 . 0P . P\infty . P\infty$. Am anderen Ende ist der Krystall mit einer sehr ausgezeichneten ebenen Spaltfläche abgespalten. Daraus leitet Hessenberg das Symbol einer neuen Hemipyramide $+ {}^9/_{11} P {}^9/_2$ ab. Diese Spaltfläche tritt stets nur einseitig, halbflächig auf. Die Resultate der Messungen sind folgende :

$$-2P2 : -2P2 = 110^0 58' \qquad -2P2 : P\infty = 135^0 30'$$
$$-2P2 : {}^2/_3 P2 = 108^0 51' \qquad -2P2 : 0P = 119^0 30'$$
$${}^2/_3 P2 : {}^2/_3 P2 = 136^0 17' \qquad -2P2 : {}^9/_{11} P {}^9/_2 = 121^0 12'.$$

Hessenberg untersuchte noch einen anderen Greenovitkrystall, der ein Zwilling nach dem gewöhnlichen Titanitgesetz ist. Die Flächen sind ${}^2/_3 P2 . -2P2 . {}^5/_9 P\infty . {}^5/_3 P2 . P\infty . 0P$ und ${}^9/_{11} P {}^9/_2$ (Spaltfläche). Die Greenovitkrystalle finden sich, begleitet von Manganepidot, Braunit und Grammatit, eingewachsen in pseudomorphen Milchquarz. Die Altersfolge dieser Mineralien giebt Hessenberg folgendermafsen an : zuerst Grammatit, Manganepidot und Braunit, dann Greenovit.

(1) Jahrb. Min. 1868, 605 aus Mineralog. Notiz. VIII, 1868, 11 bis 14. — (2) Jahrb. Min. 1868, 479 aus Mineralog. Notiz. VIII, 1868, 17 bis 27.

Tschewkinit.

Nach R. Hermann (1) hat der *Tschewkinit von Coromandel* folgende Zusammensetzung :

SiO_2	TiO_2	ThO	CeO	LaO	DiO	YO	FeO	CaO	MgO	MnO	Al_2O_3	Glühverlust
19,63	19,00	14,40	23,10			3,00	9,02	4,67	1,48	0,25	4,29	1,16
		40,5										

Kochelit.

M. Websky (2) beschreibt ein neues Mineral, *Kochelit*, welches krustenartige Ueberzüge auf Aggregaten von Titaneisen und Krystallen von Fergusonit bildet. Es findet sich bei Schreiberhau in Schlesien. Härte = 3 bis 3,5. Spec. Gewicht = 3,74. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	NbO_2	ZrO_2	ThO	YO	CaO	Ur_2O_3	Fe_2O_3	HO	Verlust (PbO ?)
4,49	1,41	29,49	12,81	1,23	17,22	2,10	0,43	12,48	6,52	1,83.

An der gleichen Stelle findet sich ein Granat, der nach Websky ein *Eisenthongranat* ist, dessen spec. Gew. = 4,197. Seine Zusammensetzung ist :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	FeO	MnO	YO	Summe
35,83	20,65	0,76	31,52	8,92	2,64	100,35.

Phosphate Apatit.

Nach G. Strüver (3) zeigen die Krystalle eines *Apatits* von der Mussa Alpe im Alathale folgende Combinationen : $0P . \infty P . \infty P2 . \frac{\infty P^3/_2}{2} . P . {}^1/_2 P . 2P . 2P2 . P2 . \frac{3P^3/_2}{2} . \frac{4P^4/_3}{2} \frac{2P^4/_3}{2} \frac{{}^3/_2 P^3/_2}{2}$. Die letzte Pyramide ist neu. Diese Krystalle schliefsen zuweilen Dodecaëder von Granat ein.

Phosphorit.

H. Grüneberg (4) nimmt an, dafs die nassauischen Phosphorite entstanden sind aus den Lösungen der im Schalstein oder Porphyr enthaltenen Phosphorsäure mittelst kohlensäurehaltiger Wasser, und zwar entweder durch

(1) J. pr. Chem. CV, 332; Jahrb. Min. 1869, 480. — (2) Jahrb. Min. 1868, 607 aus Zeitschr. deutsch. geolog. Gesellsch. 1868, 250 bis 257. — (3) Jahrb. Min. 1868, 604. — (4) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 84.

Phosphorit. Verdunsten der Lösung ähnlich dem Tropfstein oder durch Infiltration von kohlens. Kalk mittelst jener phosphors. Lösungen. Für die erste Bildung spricht das Vorkommen von grünlich durchscheinender Substanz, welche ein von Röhren durchzogenes stalaktitartiges Gefüge zeigt, und für die zweite die Existenz eines Stückes von gelbbrauner Farbe, welches den Abdruck eines ungefähr $1^1/_2$ Zoll grofsen Kalkspathkrystalls nachweist.

W. Wicke (1) theilt folgende Analyse eines *Phosphorits* aus Nassau mit :

CaO	MgO	KO	NaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	CO_2	PO_5	Fl	Cl	Unlöslich in HCl	Summe
51,97	0,42	1,22	1,22	2,43	2,22	3,24	34,86	2,62	Spur	1,46	101,66

D'Adhémar (2) theilt folgende Analyse eines *Phosphorits von Sombrero* mit :

Wasser	3,52	Al_2O_3, PO_5	3,62
Organische Stoffe	5,06	CaO, SO_3	0,86
CaO an org. Subst. geb.	6,97	KCl	0,09
CaO, CO_2	5,34	Fe_2O_3	1,10
3 CaO, PO_5	64,67	Al_2O_3	3,03
2 MgO, HO, PO_5	2,39	Kali und Kalksilicat	0,76
Fe_2O_3, PO_5	1,95.	Verlust	0,64.

Chalkolith. Nach N. v. Kockscharow (3) findet sich *Chalkolith* auf der Wolfsinsel im Onegasee. Er bildet dort kleine, viereckige, smaragdgrüne Tafeln, welche mit Nadeleisenerz auf Drusen von Amethystkrystallen aufgewachsen sind.

Sarkopsid. M. Websky (4) beschreibt ein neues Mineral aus Schlesien, welches Er *Sarkopsid* nennt und dessen Analyse ergab :

PO_5	CaO	MnO	FeO	Fe_2O_3	HO
34,73	3,40	20,57	30,53	8,83	1,94.

(1) Jahrb. Min. 1869, 88 aus Journal f. Landwirthschaft 2, 1868, 219. — (2) Bull. soc. chim. [2] X, 315. — (3) Jahrb. Min. 1868, 78 aus Materialien zur Mineralogie Rufslands V, 35 bis 37. — (4) Jahrb. Min. 1868, 607 aus Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. 1868, 245.

Da das Mineral eine Reaction auf Flufssäure gab, so nimmt Websky die Formel : $3\ PO_5(2\ FeO + MnO) + PO_5(2\ MnO + CaO) + (FeFl + Fe_2O_3, HO)$ an. Das Mineral findet sich neben Vivianit in Schriftgranit.

Berlinit. Trolleït. Augelith. Attakolith. Kirrolith. Svanbergit. Cyanit. Westanit. Näsumit.

C. W. Blomstrand (1) theilt folgende Analysen theils neuer schwedischer Mineralien mit :

	PO_5	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	NaO	PbO	SO_3	SiO_3	HO
1	54,45	40,07	0,25	—	—	—	—	—	—	—	4,61
2	54,73	—	—	—	—	—	—	—	—	0,48	3,70
3	54,57	40,09	—	—	—	—	—	—	—	—	4,05
4	46,27	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	46,87	—	3,02	—	—	—	—	—	—	—	—
6	45,89	—	2,22	—	—	—	—	—	—	0,68	—
7	46,49	42,96	2,96	—	—	0,97	—	—	—	—	6,28
8	46,72	43,26	2,75	—	—	0,97	—	—	—	—	—
9	35,04	49,15	0,89	0,31	—	1,09	—	—	—	—	12,85
10	36,06	39,75	3,98	8,02	0,33	13,19	0,45 FeO	—	—	6,90	—
11	39,17	—	—	—	—	27,94	—	—	—	—	4,98
12	39,36	21,02	—	2,14	0,20	28,07	0,87	0,11	—	4,60	4,69
13	15,70	34,95	—	—	0,24	16,59	0,73	3,82	15,97	—	12,21
14	16,33	35,29	—	—	—	17,07	—	—	16,18	—	11,75
15	15,55	32,96	2,91	—	0,16	15,78	—	—	—	21,74	10,10

1 bis 3 ist *Berlinit* mit der Formel $2\,(Al_2O_3, PO_5) + HO$; 4 bis 8 *Trolleït*, ein neues Mineral, $4\,Al_2O_3, 3\,PO_5 + 3\,HO$; 9 *Augelith*, $2\,Al_2O_3, PO_5 + 3\,HO$; 10 *Attakolith*, ein neues Mineral, $3\,(CaO, MnO), PO_5 + 2\,Al_2O_3, PO_5 + 3\,HO$; 11 bis 12 *Kirrolith*, ein neues Mineral, $2\,(3\,CaO, PO_5) + 2\,Al_2O_3, PO_5 + 3\,HO$; 13 bis 14 *Svanbergit*; 15 ein braunrothes, mit derben Phosphaten gemischt vorkommendes Mineral. Aufserdem theilt Blomstrand noch die Analysen folgender Silicate mit :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	PO_5	HO
1.	38,82	58,93	1,40	—	—	—	—	1,87
2.	42,53	51,14	1,01	—	—	—	1,15	4,17
3.	48,79	28,44	1,30	0,34	13,21	—	2,41	4,21
4.	30,47	30,45	15,00	8,55	8,54	1,60	1,08	7,35.

(1) J. pr. Chem. CV, 337; Jahrb. Min. 1869, 481.

1. ist *Cyanit;* 2. *Westanit,* ein neues Mineral, $2Al_2O_3$, $3SiO_2 + HO$; 3. *Näsumit* (nach Abzug der PO_5 als Al_2O_3, PO_5), RO, $SiO_2 + Al_2O_3$, $2SiO_2 + HO$; 4. ein sehr spärlich auftretendes Mineral in schwarzbraunen dünnen Krystalltafeln.

Arseniate. Cornwallit.

A. H. Church (1) berichtet über die Analyse eines *Cornwallit.* Mittel aus mehreren Analysen :

CuO	AsO_5	PO_5	HO
59,95 *)	30,47 **)	2,71	8,23.

*) Mittel aus 7 Analysen.
**) Mittel aus 4 Analysen.

Daraus entwickelt Er die Formel 5CuO, AsO_5, 3HO. In dem Mineral ist ein Theil der Arsensäure isomorph durch Phosphorsäure vertreten.

Adamin.

Nach A. Damour (2) findet sich *Adamin* am Cap Garonne (Département du Var) und hat folgende Zusammensetzung :

AsO_5	ZnO	CuO	CoO	HO	Fe_2O_3	Summe
39,24	49,11	1,75	5,16	4,25	Spuren	99,51.

Daraus berechnet Er die Formel 4ZnO, $AsO_5 + HO$. Der Adamin ist an diesem Fundort häufig sehr innig verwachsen mit Olivenit.

Chromate. Laxmannit.

Nordenskiöld (3) beschreibt ein neues Mineral, welches Er *Laxmannit* nennt. Es findet sich zu Beresowsk (Sibirien), hat eine Härte = 3, spec. Gew. = 5,77, Farbe olivengrün. Die Analysen ergaben :

PbO	CuO	Fe_2O_3	CrO_3	PO_5	HO
61,26	12,43	1,09	15,26	8,05	1,31
61,06	10,85	1,28	16,76	8,75	0,90.

Hieraus leitet Nordenskiöld die Formel $3(^2/_3 CuO + {}^1/_3 HO)PO_5 + 2(3\begin{Bmatrix}PbO\\CuO\end{Bmatrix}2CrO_3)$ ab. Nordenskiöld

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 276; J. pr. Chem. CV, 191; Jahrb. Min. 1869, 580. — (2) Compt. rend. LXVII, 1124; Instit. 1868, 413; Jahrb. Min. 1869, 479. — (3) J. pr. Chem. CV, 335; Jahrb. Min. 1869, 371.

nimmt in diesem Mineral eine Isomorphie von PO_5 und CrO_3 an und construirt gestützt darauf die allgemeine Formel a $[(^2/_3 RO + ^1/_3 HO)_3PO_5] + b (3 RO, 2 CrO_3)$.

Borate. Sussexit.

G. J. Brush (1) beschreibt ein neues Mineral *Sussexit* von Mine Hillgrube (Cy. Sussex, New-Jersey), Structur faserig, bisweilen spaltbar nach einer Richtung. Farbe weiſs mit gelblichem oder röthlichem Stich. Durchscheinend, seide- bis perlglänzend. Härte etwas über 3. Ritzt Kalkspath, aber nicht Arragonit. Spec. Gew. = 3,42. Mittel aus mehreren Analysen :

BoO_3	MnO	MgO	HO	Summe
31,89	40,10	17,03	9,59	98,61.

Daraus leitet Brush die Formel $(MnO, MgO)_2, BoO_3 + HO$ ab.

Silicoborocalcit.

How (2) beschreibt ein neues Mineral „*Silicoborocalcit*“ von Brookville bei Windsor in Neuschottland. Es bildet Knollen von der Gröſse einer Nuſs, bis zu der eines Taubeneies, hat ebenen Bruch, Härte bis zu 3,5, spec. Gew. = 2,55, ist weiſs, glasglänzend, durchscheinend bis durchsichtig, giebt beim Erhitzen viel Wasser, schmilzt leicht vor der Lampe und gelatinirt mit Salzsäure. How giebt ihm die Formel : $2 (CaO, SiO_2) + 2 (CaO, 2 BoO_3, HO) + BoO_3, 3 HO$, gestützt auf mehrere Analysen, deren Mittel :

CaO	BoO_3	SO_3	MgO	SiO_2	HO
28,90	43,38	1,03	Spur	15,19	11,55.

Danach betrachtet How das Mineral als eine Vereinigung von Wollastonit, Kalkbiborat und Sassolin. Es findet sich sowohl in Gyps als auch in Anhydrit eingewachsen.

Sulfate. Bronchantit.

F. A. Genth (3) theilt die Analyse eines *Bronchantits* von Arizona mit :

(1) Sill. Am. J. [2] XLVI, 240; Chem. News XVIII, 156; J. pr. Chem. CV, 319; Jahrb. Min. 1869, 83. — (2) Phil. Mag. [4] XXXV, 32; Sill. Am. J. [2] XLV, 117; J. pr. Chem. CIV, 445; Jahrb. Min. 1868, 848. — (3) Sill. Am. J. [2] XLV, 321; J. pr. Chem. CV, 258.

HO	Cl	Fe_2O_3	CuO	SO_3	SiO_2
14,46	0,31	0,33	67,75	13,55	3,60
—	0,33	0,52	67,69	13,27	3,59.

Linarit.

N. v. Kockscharow (1) hat in einer ausführlichen Abhandlung die Krystallform des *Linarits* beschrieben. Die Resultate Seiner Untersuchung lassen sich nicht in kurzem Auszug mittheilen; es sei daher auf die Abhandlung verwiesen.

Gyps und Anhydrit.

A. Kenngott (2) berichtet über ein Vorkommen von *Gyps und Anhydrit*, als Einschlufs in Kalkstein. Bezüglich Seiner Bemerkungen über die vermuthliche Entstehung der unmittelbar neben einander liegenden Krystalle beider Körper, und hieran sich anschliefsender Versuche, verweisen wir auf die Abhandlung.

Cölestin.

N. v. Kockscharow (3) beschreibt den *Cölestin von Rufsland*. Er findet sich dort hauptsächlich in der Kirgisensteppe, am Berge Altün-Tübe in Turkmanien, am östlichen Ufer des kaspischen Meeres. Es sind dort zwei Varietäten bekannt, eine krystallisirte und eine stengeligstrahlige. Aufserdem findet sich Cölestin in Schichten weifsen Kalksteins beim Dorfe Troitzkoje am rechten Ufer der Dwina.

Barytocölestin.

V. v. Zepharovich (4) beschreibt einen *Barytocölestin* vom Greiner in Tyrol, welcher von Spargelstein, Dolomit und Talk begleitet vorkommt. Er ist eine Mischung der isomorphen Sulfate BaO, SO_3 und SrO, SO_3. Man kann ihm nach seiner Zusammensetzung die Formel 3 (BaO, SO_3) + SrO, SO_3 geben. F. Ullik (5) machte ebenfalls einige Bemerkungen über diesen Barytocölestin.

(1) Mém. Acad. Imp. Pétersb. XIII, Nr. 3; N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 472; Jahrb. Min. 1869, 478. — (2) Jahrb. Min. 1868, 577. — (3) Jahrb. Min. 1868, 78 aus Materialien zur Mineralogie Rufslands V, 5 bis 12. — (4) Jahrb. Min. 1869, 87 aus Wien. Acad. Ber. (erste Abthl.) LVII; Instit. 1868, 327. — (5) J. pr. Chem. CIV, 190.

Susannit und Leadhillit.

A. Kenngott (1) hat das Verhältniſs der Krystallformen von *Susannit und Leadhillit* untersucht und spricht die Vermuthung aus, daſs der Susannit in Drillingsgestalten krystallisirender Leadhillit ist.

Carbonate. Kalkspath.

G. vom Rath (2) beschreibt *Kalkspathkrystalle* von Kronweiler, unweit Oberstein an der Nahe, welche in Blasenräumen des Melaphyrs gefunden wurden. An denselben treten als neu die Formen : $-\frac{5}{4}R\frac{23}{5}$ und $\frac{4}{5}R\frac{7}{6}$ auf.

G. Rose (3) hat über die Entstehung der im Kalkspath vorkommenden hohlen Kanäle Mittheilung gemacht.

Chloride. Sylvin.

G. Tschermak (4) beschrieb den *Sylvin von Kalusz* in Galizien und Huyssen (5) den *krystallisirten Sylvin* von Staſsfurt. Letzterer bildet Hexaëder bis zu 2 Zoll Kantenlänge, meist in Combination mit Octaëder. Seine Analyse ergab :

Cl	K	Mg	SO_3	Rückstand
49,316	44,807	0,207	—	0,205
48,699	45,698	0,093	0,522	—

Sylvin und Kainit.

A. Frank (6) berichtet über das Vorkommen von *krystallisirtem Sylvin und krystallisirtem Kainit* in Staſsfurt. Letzterem giebt Er die Formel $KOSO_3 + MgOSO_3 + MgCl + 6\,HO$, gestützt auf die Analyse, welche ergab :

KO, SO_3	MgO, SO_3	MgCl	HO
36,84	25,24	18,95	19,47.

Zugleich theilt Er seine Ansichten über die Bildung beider Mineralien mit.

Polyhalit.

J. B. Schober (7) hat sich in einer ausführlichen

(1) Jahrb. Min. 1868, 319. — (2) Pogg. Ann. CXXXV, 572; Jahrb. Min. 1869, 367. — (3) Jahrb. Min. 1869, 477 aus Abhandl. der Berlin. Acad. 1868, 57. — (4) Wien. Acad. Anz. 1868, Nr. III, 24; Wien. Acad. Ber., 2. Abth., LVIII, 144; Jahrb. Min. 1868, 484; J. pr. Chem. CIII, 250; Instit. 1868, 230. — (5) Jahrb. Min. 1868, 483 aus Ber. naturforsch. Gesellsch. Halle 1867, 23. Nov. — (6) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1868, 121. — (7) N. Rep. Pharm. XVII, 129; Jahrb. Min. 1869, 578.

Polyhalit. Abhandlung des Weiteren über die Geschichte und die Natur des *Polyhalits* verbreitet. Er theilt folgende Analyse eines Exemplars von Berchtesgaden mit :

CaO, SO_3	MgO, SO_3	KO, SO_3	NaCl	MgCl	Fe_2O_3	HO	Summe
44,087	19,905	25,498	2,566	0,581	0,400	6,173	99,210.

Bezüglich des Uebrigen, namentlich Seiner Betrachtungen über die Entstehung des Polyhalits, den Er für eine wahre chemische Verbindung hält, nicht für ein Gemenge, verweisen wir auf die Abhandlung.

Sellait. *Sellait* (1) nennt G. Strüver ein Mineral, welches im Anhydrit von Moutier (Savoyen) vorkommt, und welches wahrscheinlich *Fluormagnesium* ist.

Organoïde. Osokerit. *Der Osokerit von Boryslaw bei Drohobycz* in Galizien, bildet nach Andrae (2) faustgroſse, stark nach Petroleum riechende Stücke von wachsähnlicher Consistenz und hell- bis dunkelbrauner Farbe, die sich in's Grünliche zieht. Häufig sind die Stücke von Wasser begleitet, das stark salzig ist; mit ihnen lagern hellgraue, bitumenarme Schieferthone.

Pseudomorphosen. R. Blum (3) beschreibt im Anschluſs an Seine früheren Mittheilungen (4) folgende *Pseudomorphosen.* 1) Malachit nach gediegen Kupfer; 2) Bitterspath nach Kalkspath; 3) Glimmer nach Zoisit; 4) Talk nach Smaragdit; 5) Scheelit nach Wolframit; 6) Zinkspath nach Blende; 7) Bleivitriol nach Bleiglanz; 8) Pyromorphit nach Cerussit; 9) Blende nach Bleiglanz; 10) Brauneisenstein nach Zinkspath; 11) Cerussit nach Barytspath.

(1) Jahrb. Min. 1869, 370. — (2) Jahrb. Min. 1868, 608 aus Verhandl. naturhist. Verein von Rheinland u. Westphalen. — (3) Jahrb. Min. 1868, 805. — (4) Jahresber. f. 1863, 847, 850; Jahresber. f. 1865, 915.

Chemische Geologie.

D. Forbes (1) hat die *Anwendung des Mikroscops bei geologischen Untersuchungen* in einer ausführlichen, mit Abbildungen ausgestatteten Abhandlung beschrieben. Er macht darin namentlich auf den Unterschied aufmerksam, welchen primäre oder Eruptivgesteine und secundäre oder Sedimentärgesteine unter dem Mikroscop zeigen. Wir müssen bezüglich die Einzelheiten auf die Abhandlung verweisen. In einer anderen Abhandlung hat Derselbe (2) allgemeine Betrachtungen über *chemische Geologie* mitgetheilt.

Anwendung des Mikroscops bei geologischen Untersuchungen.

K. Haushofer (3) hat die *Zersetzbarkeit der Granite durch kaltes Wasser* untersucht, und kommt zu folgenden Schlußsätzen : 1) der Granit, resp. sein Feldspath, giebt schon bei gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen Alkalien an reines oder kohlensaures Wasser ab. Die 25 fache Gewichtsmenge eines Wassers extrahirt aus feingepulvertem Granit in acht Tagen 0,03 bis 0,04 pC. Alkali, bei fortwährender Bewegung circa 0,05 pC. Eine größere

Gesteinsuntersuchungen. Einwirkung des Wassers auf Granit.

(1) Chem. News XVII, 64, 75 aus Popular Science Review, October 1867. — (2) Chem. Soc. J. [2] VI, 213; Chem. News XVII, 39. — (3) J. pr. Chem. CIII, 121; Bull. soc. chim. [2] X, 248; Jahrb. Min. 1868, 611.

Zeitdauer scheint die Menge ausgelaugter Substanz nicht erheblich zu ändern. — 2) Wasser, welches bei 0° mit Kohlensäure gesättigt war, extrahirte unter sonst gleichen Verhältnissen etwa die doppelte Menge Alkali, als reines Wasser. Bezüglich der Ausführung der erwähnten Versuche verweisen wir auf die Abhandlung.

Geologische Verhältnisse der Wittichener Gegend.

F. Sandberger (1) hat in einer ausführlichen Abhandlung die *geologischen Verhältnisse des Wittichener Thales* im bad. Schwarzwalde beschrieben. Die Resultate der Analysen (von Th. Petersen) einiger daselbst gefundenen Mineralien haben wir schon S. 995 mitgetheilt. Hinsichtlich der Schlufsfolgerungen, welche Sandberger aus Seinen Untersuchungen zieht, verweisen wir auf die Abhandlung, da letztere sich nicht in kurzem Auszug mittheilen lassen.

Gesteine der Insel Hochland.

J. Lemberg (2) hat Seine Untersuchungen über die Gebirgsarten der Insel Hochland (3) fortgesetzt und nun sein Augenmerk gerichtet auf die Veränderungen, welche die Gesteine durch Zersetzung in ihrer Zusammensetzung erleiden. Bezüglich der Einzelheiten der Untersuchungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen und theilen hier nur die Resultate mit. I. Der *Labradoritporphyr* von Launakörkia enthält in einer schwarzen Grundmasse Quarz, Labradorit und Orthoklas. — II. Die Grundmasse wird durch Salzsäure in ein basisches Thonerde-Eisen-Silicat und ein saures Thonerde-Alkali-Silicat (Orthoklas?) zerlegt. — III. Die Zersetzung des Porphyrs besteht wesentlich in der Verwitterung des in ihm enthaltenen Labradorits, während die Grundmasse sehr wenig angegriffen wird. Die Labradoritkrystalle zerfallen nach Einbufse von Glanz, Farbe und Festigkeit zu einer thonigen Masse, und werden schliefs-

(1) Jahrb. Min. 1868, 385. — (2) Aus Archiv f. d. Naturkunde Liv-, Ehst- und Kurlands IV, 337 bis 392 in Jahrb. Min. 1868, 756. — (3) Jahresber. f. 1867, 1015.

lich ganz fortgeführt. — IV. Trifft der bei der Zersetzung des Labradorits gebildete kohlensaure Kalk mit unverändertem Porphyr zusammen, so werden die im letzteren enthaltenen Alkalien gröfstentheils, die Kieselsäure theilweise ausgeschieden, der Kalk dagegen aufgenommen; das kalkreiche Product hat ein gröfseres spec. Gewicht als der unzersetzte Porphyr. — V. Bei der Umwandlung wird das ausgeschiedene Alkali durch mehr als die einfache, meist die doppelte äquivalente Kalkmenge ersetzt. — VI. Bei dem Labradoritporphyr westlich von Pochiakülla wird die Grundmasse schneller zersetzt als die ihr beigemengten Labradorite; die Zersetzung der Grundmasse erstreckt sich gleichmäfsig auf alle Stoffe. — VII. Der bei der Zersetzung freigewordene kohlensaure Kalk wandelt den Porphyr in Epidosit um. Alkali scheidet gänzlich aus, Kieselsäure theilweise. — VIII. Die Zersetzung des feinkörnigen Diorits besteht wesentlich in der Fortführung des in ihm enthaltenen Feldspaths. — IX. Der dabei freigewordene kohlensaure Kalk wandelt mit unverändertem Diorit zusammenkommend den in demselben enthaltenen Feldspath in Epidot um, wobei völlige Alkali-, theilweise Kieselsäure-Ausscheidung einerseits und Kalkaufnahme andererseits stattfindet. — X. Die Zersetzung des Amphibolits besteht in der Oxydation des Eisenoxyduls und Aufnahme von Wasser einerseits, und in einer Ausscheidung der Kieselsäure und der Monoxyde andererseits, wobei Magnesia in stärkerem Grade fortgeführt wird, als der Kalk. — XI. Die Umwandlung von Amphibolit in Serpentin verläuft folgendermafsen: Die Hornblende nimmt Fettglanz an und wird in eine dichte amorphe Masse übergeführt, in der sich die Reste der Krystalle als schlecht begrenzte, von dunklen Serpentinpünktchen durchsetzte, schwach glänzende Flecken lange erhalten, bis schliefslich die ganze Masse vollkommen homogen wird. Der chemische Procefs besteht in einer allmäligen Verringerung des Kalks, der Thonerde, des Eisens und der Kieselsäure, einer Vermehrung des Wassers und

Gesteine der Insel Hochland.

Gesteine der Insel Hochland.

der Magnesia. Der Kalk ist jedoch längst ausgeschieden, ehe der Serpentinbildungsprocefs vollendet ist. Thonerde und namentlich Eisen werden spät ausgeschieden. — XII. Bei der Zersetzung des Oligoklasgranits wird zuerst Kalk, dann Alkali ausgeschieden; der frei gewordene kohlensaure Kalk wandelt Granit in Epidosit um. — XIII. Treffen eisen- und magnesiahaltige Gewässer mit Orthoklas zusammen, so werden dessen Alkalien gänzlich, die Kieselsäure theilweise ausgeschieden; Wasser, Magnesia und Eisen werden aufgenommen. — XIV. Thonerde-Alkali-Silicate (Feldspathe) verhalten sich gegen Kalk- und Magnesialösung wie Alkalisilicate. Alkali tritt aus, Kalk und Magnesia ein; dabei findet immer theilweise Kieselsäureausscheidung statt. — XV. Der Grad der Zersetzbarkeit eines Silicats hängt nicht nur von den in ihm enthaltenen Stoffen, sondern wesentlich von seiner Constitution ab.

Gesteine von Spitzbergen.

G. Lindström (1) hat eine Reihe von *Spitzbergischen Gesteinsarten* beschrieben. Wir entnehmen der Abhandlung die Analysen einiger Mineralien.

I. Ein *Hyperit* von den Gänseinseln im Eisfjord enthielt :

SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO	Glühverlust	Alkalien
49,78	9,44	5,65	14,05	14,86	2,97	0,13	1,42	1,70.

II. Ein *Coprolithlager* von Saurie Hock, welches Reste vom Ichthyosaurus führt, enthielt :

CaO	FeO	PO_5	MgO	Fl	Cl, SO_3	Fixer Rückstand	Wasser, Kohlens., Bitumen
42,67	0,58	23,49	Spur	0,86	Spuren	16,01	16,39.

III. Ein *Sphärosiderit* von Agardhs Berg enthielt :

FeO, CO_2	CaO, CO_2	MgO, CO_2	CaO, SO_3	3CaO,PO_5	Fe_2O_3, Al_2O_3	Fixer Rückstand
51,30	6,95	15,36	0,22	1,85	1,85	21,07.

(1) J. pr. Chem. CV, 318.

Aufserdem enthielt derselbe 1,90 Bitumen und Feuchtigkeit, sowie Spuren von Chlor.

Goldfelder in Californien.

Auf die Abhandlungen von S. A. Phillips (1) über die *geologischen Verhältnisse der Goldfelder von Californien* müssen wir verweisen.

Kalkphosphat. Metalle der Thäler Trompia, Sabbia und Sassina.

Auf eine Abhandlung von Daubrée (2) über neue *Lager von Kalkphosphat*, und eine Abhandlung von E. Fuchs (3) über die *metallführenden Schichten* der Thäler Trompia, Sabbia und Sassina in der Lombardei können wir nur verweisen.

Steinsalzbildung.

Mohr (4) erklärt auf Grund specieller Versuche die *Steinsalzbildung*, indem Er annimmt, das Chlornatrium sei aus einer *übersättigten* Lösung auskrystallisirt. Uebersättigte Kochsalzlösungen hat Mohr in der Weise dargestellt, dafs Er gesättigte Lösungen langsam durch Verdunsten sich concentriren liefs, wobei sich zuerst keine Krystalle ausschieden, bis nach etwa drei Tagen eine Ausscheidung begann. Die Lösungen waren jetzt übersättigt. Nun wurde die Verdunstung möglichst verlangsamt, und es schieden sich alsdann die Krystalle am Boden des Gefäfses und nicht an der Oberfläche der Flüssigkeit ab. Diese Krystalle waren glasartig und durchsichtig wie Steinsalz.

Salpeterbildung.

Nach Thiercelin (5) haben an der *Bildung des Salpeters in Peru* theilgenommen : 1) Guano, der überall da gelegen hat, wo sich heute Salpeter findet; 2) der poröse Sand, welcher den Salpeter bedeckt; 3) kohlens. Kalk, der sich dort in derben knollenartigen Massen findet, und 4) Chlornatrium, welches dort sehr verbreitet ist; aufserdem 5) der Sauerstoff der atmosphärischen Luft. Zunächst hat sich eine Oxydation des Ammoniaks aus dem Guano durch den Sauerstoff der Luft im Inneren der

(1) Phil. Mag. [4] XXXVI, 321, 422. — (2) Ann. min. [6] XIII, 67. — (3) Ann. min. [6] XIII, 411. — (4) Pogg. Ann. CXXXV, 667. — (5) In der S. 933 angeführten Abhandlung.

Salpeterbildung.

Schichte porösen Sandes unter Bildung von salpeters. Ammoniak vollzogen, welches letztere Salz durch Umsetzung mit kohlens. Kalk kohlens. Ammoniak, das sich verflüchtigte, und salpeters. Kalk lieferte. Aus diesem bildete sich schliefslich mit Chlornatrium, Salpeter und Chlorcalcium. Ohne die Theilnahme des Guanos erklärt Thiercelin die Salpeterbildung, durch Umsetzung von kohlens. Kalk mit Chlornatrium; das hierbei gebildete kohlens. Natron sei alsdann durch die Salpetersäure des Thaus zersetzt worden. (?)

Gase der Petroleumquellen.

Nach F. Fouqué (1) bestehen die *Gase, welche den Petroleumquellen in Amerika* entströmen, aus Kohlenwasserstoffen, die der Reihe $C_{2n}H_{2n+2}$ angehören.

Mikroscopische Leucite und Nepheline.

Ferd. Zirkel (2) hat 68 Dünnschliffe *leucitführender Gesteine* näher untersucht, und die weite Verbreitung mikroscopischer *Leucite* nachgewiesen. Er untersuchte : 1) Gesteine vom Vesuv und dessen Umgebung; 2) Gesteine aus der Umgebung des Laacher Sees, und 3) Leucitporphyr vom Eichberg bei Rothweil im Kaiserstuhl. Ferner hat Zirkel 90 Dünnschliffe von Basalten untersucht und gefunden, dafs Leucit in manchen Basalten und basaltischen Laven vorkommt, jedoch in vielen und zwar den meisten entschieden vermifst wird. Auf eine andere Abhandlung (3) von Zirkel über die Verbreitung *mikroscopischer Nepheline* müssen wir verweisen.

Quarz in Silicaten.

Bei Gelegenheit der Beschreibung Seines Apparates zur Bestimmung des *Quarzgehaltes in Silicatgemengen* theilt Al. Müller (4) die Analyse einer Anzahl von Silicatgemengen in Bezug auf ihren Quarzgehalt mit. Wir verweisen bezüglich derselben auf die Abhandlung.

Granatin.

R. Hermann (5) hat das seither für Serpentin ge-

(1) Compt. rend. LXVII, 1045. — (2) Jahrb. Min. 1868, 609 aus Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. 1868, 97 bis 152. — (3) Jahrb. Min. 1868, 697. — (4) In der auf S. 903 citirten Abhandlung. — (5) J. pr. Chem. CIV, 179; Bull. soc. chim. [2] X, 390.

Granatin.

haltene, in der Nähe der Mündung des Baches Achtaragda in den Wilui in Ostsibirien vorkommende Gestein untersucht und *Granatin* genannt, um damit seine Beziehung zum Granat und Serpentin anzudeuten. In diesen Granatin sind eingewachsen die bekannten schönen Kystalle von Grossular und Vesuvian von Wilui, aufserdem auch Achtaragdit (s. diesen Bericht S. 1011). Der Granatin ist ein derbes Gestein von tuffartigem Ansehen, mit unebenem mattem Bruche. Undurchsichtig und aschgrau. Härte = 3; spec. Gew. = 2,66. Die Analyse ergab :

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	HO	MnO
41,09	9,75	8,83	0,06	16,10	17,92	6,25	Spur.

Daraus berechnet Hermann die Zusammensetzung des Granatins :

Granat	57,43	Theile
Serpentin	42,57	"
	100,00.	

Das Eisenoxydul des Granats hat sich fast vollständig in Eisenoxyd umgewandelt.

Ballagankalksteine.

J. W. Young (1) hat die sogenannten *Ballagankalksteine* untersucht und theilt mit, dafs dieses Gebirge aus 230 abwechselnden Schichten von dolomitischem Kalkstein, Sandstein und Schiefer besteht. Die Kalksteinschichten variiren in ihrer Dicke von 1½ Zoll bis 1 Fufs. Sie haben meistens eine knollenartige Beschaffenheit und sind amorphe Massen. Ihre Farbe ist grau oder schwach röthlich. Einige sind sehr hart, andere bröcklich. Die Schiefer sind meist 1 bis 2 Fufs dick, selten dünner. Mit Salzsäure brausen dieselben. Ihre Analyse ergab :

Sand und Thon	Lösliche Kieselsäure	CaO	MgO	Fe_2O_3, Al_2O_3	CO_2	HO und Verlust
77,61	2,73	2,15	1,59	8,37	1,64	5,91.

(1) Chem. News XVIII, 205.

Ballangan-kalksteine.

Die Sandsteine sind unrein, meist mit Quarz und Feldspathstücken durchsetzt. Sie entwickeln mit Salzsäure nur eine Spur Kohlensäure. Aufserdem durchziehen horizontale Adern von Gyps das Gestein. Die Analyse der Kalksteine ergab bei acht Varietäten :

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
Unlösliches	18,12	22,40	18,40	21,60	13,59	20,50	20,55	23,25
Kalk	24,16	23,35	23,80	23,50	26,99	24,25	24,10	23,00
Magnesia	16,35	14,15	17,20	14,25	17,21	15,00	15,15	15,10.

1. war von der tiefsten Schicht und 2. bis 8. in der Reihenfolge der Schichten genommen, von unten aufsteigend.

Von 5. wurde noch eine vollständige Analyse gemacht, welche ergab :

Sand und Thon	SiO_2	CaO	MgO	FeO	Fe_2O_3, Al_2O_3	CO_2	Verlust
11,92	1,67	26,99	17,21	0,64	2,67	38,00	0,90.
Unlösliches							

Zwei Varietäten von Kalkstein der Schichten an den Hügeln bei Greenock ergaben bei der Analyse :

	I.	II.
Unlösliches	8,35	5,7
Kalk	28,65	29,55
Magnesia	18,25	19,25.

Alter der Sandsteine.

T. L. Phipson (1) hat in einer kurzen Abhandlung die Möglichkeit der Bestimmung des *Alters der Sandsteine* durch die chemische Analyse besprochen. Wir entnehmen derselben folgendes : 1) Tertiäre Sandsteine geben an Säuren im Allgemeinen Kalk und Eisenoxyd ab ; 2) neue rothe Sandsteine geben Eisenoxyd, Kalk und Magnesia an Säuren ab, welche beiden letzteren im Verhältnifs gelöst werden, in dem sie im Dolomit vorkommen; 3) die Sandsteine der Kohlenformation geben an Salzsäure viel Eisenoxyd und

(1) Chem. News XVIII, 133.

etwas Mangan, Kalk und Magnesia ab; 4) die alten rothen Sandsteine geben Eisenoxyd, Kalk und Magnesia ab, aber der Kalk ist im Ueberschufs gegenüber der Magnesia, in Bezug auf das Verhältnifs derselben im Dolomit, in der Lösung; 5) in den älteren Sandsteinen erscheint Talk, oder ein Magnesiasilicat, mit oder ohne die oben genannten Körper.

Alter der Sandsteine.

J. W. Young (1) hat die Resultate Seiner Analysen einer Reihe verschiedener *Sandsteine* mitgetheilt. Wir müssen auf die Abhandlung verweisen, da dieselbe sich nicht in kurzem Auszuge wiedergeben läfst.

Gneifs.

Nach F. S. Wilk (2) besteht der *Gneifs* in der Gegend von Helsingfors aus zwei Hauptvarietäten : Hornblendegneifs und Glimmergneifs, welche mit einander abwechseln.

Als ein Glied dieser Gneifsformation ist der Kalkstein von Degerö anzusehen. Eine Analyse desselben ergab :

CaO, CO_2	MgO, CO_2	Fe_2O_3 und Al_2O_3	Rückstand	Summe
78,47	4,66	0,62	15,93	99,68.

Der Rückstand bestand hauptsächlich aus Feldspath, Quarz und Glimmer. Aufserdem ist aber auch Serpentin eingemengt, oft als gröfsere und kleinere sphäroïdische Nieren, welche gewöhnlich einen Kern von einem pyrallolitähnlichen Mineral enthalten. Dieses zeigt deutlich die Spaltungsrichtungen des Pyroxens, wovon es ohne Zweifel abstammt. — Das spec. Gewicht ist 2,73 bis 2,75.

Sand von Forges-les-Bains.

E. Baudrimont (3) erklärt das Vorkommen von Furchen weifsen Sandes in dem *eisenhaltigen Sande von Forges-les-Bains* (Seine et Oise) für eine Folge der reducirenden Wirkung organischer Substanzen auf das Eisenoxyd, welche beide in diesem Sande sich finden. Erstere finden sich gerade in den Furchen weifsen Sandes.

(1) Chem. News XVIII, 169. — (2) Jahrb. Min. 1868, 183. — (3) Compt. rend. LXVI, 819; J. Pharm. [4] VII, 323.

Auf eine ausführliche Abhandlung von G. Hinrichs (1) über die *Brennmaterialien, Gesteine und Wasser von Jowa* müssen wir verweisen.

Versteinerte Schwämme.

Nach P. Kostytschef und O. Marggraf (2) haben die in den Apatitsandsteinen der russischen Kreideformation vorkommenden *versteinerten Schwämme* folgende Zusammensetzung :

	Hygroscopisches Wasser	Unlösliche unorg. Subst.	Unlösliche org. Subst.	CaO	MgO	Fe_2O_3	PO_5	SO_3	CO_2
I.	0,22	6,32	0,78	47,99	0,47	0,89	29,84	1,39	6,06
II.	0,46	19,35	0,37	40,43	0,44	1,60	25,79	1,16	5,27
III.	0,31	9,77	0,66	46,62	0,46	0,50	28,69	1,30	5,76.

I. Versteinerter Schwamm aus Poliwanowo (Kromy, Gouv. Orel); II. versteinerter Schwamm aus Puttschino (Fateg, Gouv. Kursk); III. versteinerter Schwamm aus Semenowka bei Kursk.

Lava.

C. W. C. Fuchs (3) hat Seine Untersuchungen der *Laven des Versuvs* (4) fortgesetzt und theilt nun folgende Analysen mit : I. Lava von 1754, dunkelgrau bis schwarz, porös mit Porphyrstructur. Die Grundmasse ist dicht. Porphyrartig wird die Lava durch zahlreich eingestreute Leucitkörner. Spec. Gew. = 2,750; II. Lava von 1760, enthält wenig Augite. Spec. Gew. = 2,766; III. Lava von 1767, schwärzlichgraue Masse mit eingesprengten Leucitkörnern. Spec. Gew. = 2,727; IV. Lava von 1779, fast schwarz, enthält Leucit. Spec. Gew. = 2,709; V. Lava von 1786, schwarz und sehr dicht, enthält Leucit von sehr lebhaftem glasartigem Glanz. Spec. Gew. = 2,765; VI. Lava von 1794, grünlichgrau, feinkörnig mit Porphyrstructur und Augiteinsprenglingen, die nahezu $^1/_4$

(1) Chemical Report on the Fuel, Rocks and Water of Jowa and a method of proximate Analysis of Coals by Gust. Hinrichs. Des Moines 1868. — (2) N. Petersb. Acad. Bull. XIII, 19; J. pr. Chem. CV, 63. — (3) Jahrb. Min. 1868, 553. — (4) Jahresber. f. 1866, 966.

Lava.

der ganzen Masse ausmachen. Spec. Gew. = 2,765, mit viel Magneteisen :

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kieselsäure	47,98	50,14	47,83	48,95	48,29	47,84
Thonerde	16,16	18,99	19,37	20,90	21,39	19,89
Eisenoxyd	5,29	5,16	7,81	6,92	5,28	6,08
Eisenoxydul	4,50	5,14	6,20	4,21	5,42	5,06
Kalk	10,59	7,89	8,33	7,23	7,84	9,22
Magnesia	5,26	2,26	3,63	3,69	3,83	4,29
Kali	7,27	7,23	5,67	5,96	5,18	5,79
Natron	4,01	3,50	1,70	2,83	4,05	2,79
Wasser	0,001	—	—	—	—	—
	101,06	100,31	100,54	100,69	101,28	100,96.

Lava und Eruptionsgase des Vesuvs.

O. Silvestri (1) hat bei Gelegenheit der Eruption des Vesuvs im Jahre 1867 die Lava und die Dämpfe untersucht. Er theilt die Laven nach ihrer Beschaffenheit in fünf Klassen, deren spec. Gew. folgende sind :

Körnige Lava 2,7866, schlackige Lava 2,467, poröse grünliche Lava 2,6695, compacte schwarze Lava 2,8189, künstlich wiedergeschmolzene Lava 2,6980. Die Zusammensetzung der compacten Lava ist :

SiO_2	Al_2O_3	CaO	FeO	MnO	MgO	NaO	KO	HO
38,888	14,127	17,698	12,698	0,010	3,333	10,000	1,19	2,063.

Aufserdem enthält sie Spuren von Phosphorsäure, Titansäure und Kupfer. Die anderen Laven besitzen annähernd die gleiche Zusammensetzung, doch ist das Eisen zum Theil als Oxyd darin. In Wasser sind löslich :

von der	körnigen	Lava	0,293 pC.
„ „	schlackigen	„	0,184 pC.
„ „	compacten	„	0,099 pC.

Die wässerigen Lösungen enthalten Chloride und Sulfate. So lange die Laven eine Temperatur besitzen, welche den Schmelzpunkt des Zinks übersteigt, entweichen aus

(1) Compt. rend. LXVI, 677.

Lava und Eruptionsgase des Vesuvs.

ihnen Dämpfe, welche Sublimationen gaben, deren Zusammensetzung Silvestri ermittelte :

Weifse Sublimate	Chlornatrium	98,683
	Chlorkalium	1,317
	Chlorkupfer	Spuren
Graubraune Sublimate	Chlornatrium	93,055
	Chlorkalium	1,100
	Kupferoxydul	5,855
Grünliche Sublimate	Chlornatrium	97,960
	Chlorkalium	1,425
	Kupferoxychlorür	0,615.

Das Gas, welches gleichzeitig mit diesen Dämpfen entströmte, zeigte sich zusammengesetzt wie folgt :

Stickstoff 86,24 ; Sauerstoff 13,76 ; Kohlensäure Spuren.

Ferner beobachtete S., dafs die Lava des an der Ostseite herabgeflossenen Stromes Dämpfe ausstiefs, welche wasserhaltig waren und sauer reagirten. In Betreff der letzteren Angabe machte Ch. Sainte-Claire Deville einige Bemerkungen (1).

Auf die Abhandlungen von Diego Franco (2), A. Mauget (3) und H. Regnault (4) über denselben Gegenstand und die Bemerkungen von Ch. Sainte-Claire Deville (5) zu der ersten Abhandlung müssen wir verweisen, und heben nur aus der Abhandlung von Diego Franco folgende beiden Analysen heraus :

	I.	II.
Kohlensäure und Spuren schwefliger Säure	5,38	1,08
Sauerstoff	18,46	20,28
Stickstoff	79,16	78,64.

I. Gas der Fumarole an der Nordwestseite des neu gebildeten Kegels; II. Gas der Fumarole an der Südostseite des alten, 140 Meter vom vulkanischen Centrum entfernten Kraters. Schweflige Säure ist im letztern nicht

(1) Compt. rend. LXVI, 680. — (2) Compt. rend. LXVI, 159. — (3) Compt. rend. LXVI, 163. — (4) Compt. rend. LXVI, 166. — (5) Compt. rend. LXVI, 162.

Lava und Eruptionsgase des Vesuvs.

enthalten, 1,08 ist also nur Kohlensäure. Die Temperatur von I ist 218° und von II 50°,2. Einer Mittheilung von L. Palmieri (1) über denselben Gegenstand entnehmen wir folgendes. Die neuen Laven enthalten wie die früheren keine Leucite und sehr wenig Augit, die Dämpfe, welche diesen Laven entströmten, waren neutral, aber die sehr zahlreichen Fumarolen, welche sich auf der Oberfläche ausbreiteten, enthielten Salzsäure und schweflige Säure. Schwefelwasserstoff konnte nicht beobachtet werden. Die Sublimate, welche die Laven gaben, bestanden im Wesentlichen aus Kochsalz und Kupferoxyd, Eisenchlorid wurde keines beobachtet, dagegen Kupferchlorid und Chlorblei, namentlich an den weniger heifsen Stellen der Lavaströme. In einer zweiten Mittheilung bespricht Palmieri (2) die Beobachtung Silvestri's (3), dafs die Dämpfe, welche der Lava entströmen, sauer reagiren sollen. Eine zweite Mittheilung von Diego Franco (4) enthält die Resultate von Beobachtungen, welche derselbe am 20. Februar 1868, nach einem s. g. „Tempête du volcan," gemacht hatte. Er analysirte das Gas, welches an dem höchsten Kegel des Kraters dem Boden entströmte und fand es zusammengesetzt :

Schweflige und Kohlensäure	Sauerstoff	Rückstand (Stickstoff ?)	Temperatur die des schmelzenden Zinks.
18,30	15,49	66,21	

Gleichzeitig sammelte er an den alten Fumarolen das ausströmende Gas, und fand darin :

Kohlensäure	Sauerstoff	Rückstand (Stickstoff ?)	(Temperatur)
3,03	20,45	76,52	60°
2,22	19,18	78,60	55°.

(1) Compt. rend. LXVI, 205; im Auszug Jahrb. Min. 1869, 591. — (2) Compt. rend. LXVI, 917. — (3) Dieser Ber. S. 1032. — (4) Compt. rend. LXVI, 1350; Instit. 1868, 237.

Eruptionsgase von den Azoren.

Fouqué (1) theilt die Analysen des Gases mit, welches bei der letzten submarinen Eruption auf den Azoren sich entwickelte. Es enthielt :

Sumpfgas	Wasserstoff	Kohlensäure	Sauerstoff	Stickstoff
16,75	0,32	2,27	12,21	68,45.

Und in der Voraussetzung, dafs Sauerstoff als Luft dem Gemische beigemengt war :

Sumpfgas	Wasserstoff	Kohlensäure	Stickstoff
40,01	0,76	5,47	54,36.

Um die Veränderungen kennen zu lernen, welche das Gas bei seinem Durchgang durch das Meerwasser erlitten, untersuchte F. das Wasser von der Oberfläche des Meeres 1. und aus einer Tiefe von 205 Klafter 2. Ein Liter entwickelte beim Kochen :

		O	N	CO_2		Verbrennliches Gas
1.	20,4 CC.	10,19	76,40	13,41	pC.	—
2.	61,3 CC.	1,21	26,43	72,36	"	Spur

In Form von Chlormetallen und schwefels. Salzen enthielt das Wasser im Liter :

	Cl	SO_3	Spec. Gew. bei 10,2
1.	1,73 Grm.	0,222 Grm.	1,0275
2.	0,984 Grm.	0,339 Grm.	1,0296.

Wasseruntersuchungen.

Rob. Warington (2) hat die Resultate Seiner Untersuchungen über die Veränderungen, welche kohlens. Kalk enthaltende Wasser durch den Einflufs der Vegetation, des thierischen Lebens und der Jahreszeit erleiden, mitgetheilt.

Quellwasser. Deutsche.

Die *Josefsquelle zu Tetschen-Bodenbach* enthält nach A. Wrany (3) in 10000 Theilen :

(1) Compt. rend. LXVI, 915. — (2) Phil. Mag. [4] XXV, 127. — (3) Chem. Centr. 1868, 61.

Deutsche.

KO, SO_3	0,0201	FeO, CO_2	0,1118
NaO, SO_3	0,0904	MnO, CO_2	0,0051
CaO, SO_3	0,0122	As	Spuren
BaO, SO_3	Spur	SiO_2	0,0887
MgCl	0,0362	Halbfreie CO_2	0,1077
MgO, CO_2	0,0044	Freie CO_2	0,1282.
CaO, CO_2	0,1389		

F. Goppelsröder (1) untersuchte eine *Quelle auf dem Gute Dürenberg bei Langenbruck in Baselland* und fand in 1000 CC. von deren Wasser :

1,636 Grm.	CaO, SO_3	0,008 Grm.	FeO, CO_2
0,185 „	MgO, SO_3	0,005 „	SiO_2
0,019 „	CaO, CO_2	0,060 „	Cl in Verbindung mit Alkalimetallen,
0,024 „	MgO, CO_2		

aufserdem geringe Mengen von Thonerde, Baryt, Strontian, Ammoniak, Phosphorsäure, Salpetersäure und org. Stoffen und Alkalien.

G. Müller (2) hat die *Idaquelle zu Biloves* in Böhmen analysirt und gefunden in 10000 Theilen :

KO, SO_3	0,210	MnO, CO_2	0,012
LiO, SO_3	Spur	Al_2O_3	Spur
NaO, SO_3	0,005	SiO_2	0,275
NaCl	0,252	Organische Substanz	0,009
CaCl	0,014	Freie Kohlensäure	20,182
CaO, CO_2	0,607	Halbgeb. Kohlensäure	0,322
MgO, CO_2	0,042	Gebundene Kohlensäure	0,322
SrO, CO_2	Spur	Stickstoff	4,116.
FeO, CO_2	0,077		

Die ausströmenden Gase enthielten : Kohlensäure 78,31 pC. und Stickstoff 21,69 pC. nach dem Volumen.

R. Bender (3) hat die *Thermen von Neuenahr* analysirt und gefunden in 10,000 Theilen des Wassers der

(1) J. pr. Chem. CV, 120. — (2) Wien. Acad. Ber., zweite Abthl., LVIII, 101; Instit. 1868, 384; J. pr. Chem. CIV, 508. — (3) Arch. Pharm. CLXXXV, 5.

Deutsche. Victoriaquelle I von 36°,25, der Augustenquelle II von 33°,75, der kalten Quelle III von 22°,5 :

	I	II	III
NaO, 2 CO_2	10,560	10,839	3,681
NaCl	0,917	0,935	0,424
NaO, SO_3	0,779	0,767	0,310
MgO, 2 CO_2	3,497	3,497	1,661
CaO, 2 CO_2	2,748	3,180	1,640
Fe_2O_3	0,020	0,430	0,025
Al_2O_3	0,005	0,182	0,045
SiO_3	0,198	0,230	0,110
Summe	18,724	20,093	7,896
Freie Kohlensäure	13,760	13,552	18,875
Spec. Gew.	1,00144	—	—
bei	17°,5	—	—

Ferner in 10,000 Theilen des Wassers des alten oder kleinen Sprudels I mit der Temperatur 29°,2 und des neuen oder grofsen Sprudels II mit der Temperatur 40° :

	I	II
NaO, CO_2	7,367	7,4200
NaO, SO_3	0,913	0,9074
NaCl	1,033	1,1250
CaO, CO_2	1,850	2,1000
MgO, CO_2	3,051	2,8701
Fe_2O_3	0,104	0,1900
Al_2O_3	0,176	
SiO_3	0,065	0,2430
KO	—	0,2813
LiO	—	0,0018
	14,559	15,1386
Kohlensäure	60,113 pC.	39,936 pC. ihres Volums.

Ferner analysirte Er das Wasser des Mariensprudels, welches bei einer Temperatur von 39°,4 enthielt in 10,000 Theilen :

NaO, CO_2	5,620	NaCl	0,690
CaO, CO_2	1,610	Al_2O_3, Fe_2O_3	0,060
MgO, CO_2	2,680	SiO_3	0,190
NaO, SO_3	0,760	Freie Kohlensäure	7,000
		Halbgeb. Kohlensäure	15,530.

Deutsche.

Nach L. A. Buchner (1) enthält die *Schwefelquelle zu Oberdorf im Allgäu :*

A. Gasförmige Bestandtheile :

Schwefelwasserstoff . . .	0,02525 Grm.	= 17,22 CC.	in 1000 CC.
Freie u. halbgeb. Kohlensäure	0,18525 Grm.	= 97,62 CC.	in 1000 CC.

B. Fixe Bestandtheile in 1000 CC. :

NaCl	0,00132 Grm.	CaO, SO_3	1,28216 Grm.
NaO, SO_3	0,02240 „	CaO, CO_2	0,22675 „
KO, SO_3	0,01076 „	MgO, CO_2	0,01195 „
NH_4O, SO_3	0,00371 „	SiO_2	0,00344 „
MgO, SO_3	0,22698 „		

Aufserdem Spuren von Lithion, Thonerde, Eisenoxyd, Salpetersäure, Phosphorsäure und organische Substanzen.

H. Ludwig (2) hat die *Quellen „Segensborn" und „Friedensquelle"* bei *Rastenberg* in Sachsen-Weimar-Eisenach untersucht. 1000 CC. Wasser des Segensborn enthalten :

0,022 Grm.	FeO, 2 CO_2	0,009 Grm.	KO, SO_3
0,004 „	MnO, 2 CO_2	0,003 „	3 CaO, PO_5
0,052 „	MgO, 2 CO_2	0,010 „	lösliche Kieselerde
0,106 „	CaO, 2 CO_2	0,012 „	Quellsäure (u. s. w.)
0,002 „	NaO, 2 CO_2	0,036 „	freie Kohlensäure u. Spuren von salpetrigs. Alkali, sehr geringe Spuren von Schwefelwasserstoff.
0,007 „	NaCl		
0,004 „	NaO, SO_3		

In Summa 0,267 Grm. gelöste Stoffe.

1000 CC. Wasser der Friedensquelle enthalten :

0,0135 Grm.	FeO, 2 CO_2	0,0040 Grm.	NaCl
0,0011 „	MnO, 2 CO_2	0,0056 „	KCl
0,1502 „	CaO, 2 CO_2	0,0148 „	KO, SO_3
0,0675 „	MgO, 2 CO_2	0,0112 „	stickstoffhaltige organ. Substanz
0,0020 „	3 CaO, PO_5		
0,0033 „	Al_2O_3, 2 SiO_2	0,0604 „	freie Kohlensäure, Spuren von doppelt-kohlens. Natron, salpetrigs. Alkali und HS.
0,0092 „	lösliche Kieselsäure		

In Summa 0,3428 Grm. gelöste Stoffe.

(1) N. Rep. Pharm. XVII, 357; J. pr. Chem. CIV, 360. — (2) Arch. Pharm. CLXXXIII, 1.

Deutsche. *Das Schwefelwasser von Seebruch* enthält nach E. Müller (1) in 500 Grm. :

MgCl	0,0080 Grm.	CaO, CO_2	0,0579 Grm.
KCl	Spur	Al_2O_3, PO_5	0,0027 „
CaO, SO_3	0,2014 „	Al_2O_3, 3HO	0,0150 „
MgO, SO_3	0,0570 „	SiO_2	0,0217 „
NaO, SO_3	0,0713 „	Org. Substanzen	0,0016 „
FeO, CO_2	0,0066 „	HS	8,09 CC.
		CO_2	32,00 CC.

Russische. Das *Schwefelwasser von Chilowo bei der Stadt Porchow* enthält nach A. Casselmann (2) in einem Pfund gleich 7680 Gran :

CaO, SO_3	10,4240 Gran.	NaCl	0,2900 Gran.
CaO, CO_2	3,8241 „	NaO, SO_3	0,8502 „
MgO, CO_2	0,8533 „	SiO_2	0,0222 „
MgO, SO_3	2,0502 „	Humussäure	0,0805 „

3,376 Cubikzoll Kohlensäure und 0,19 Cubikzoll Schwefelwasserstoff. Die Temperatur des Wassers schwankt zwischen 5 und 7°.

Französische. Robinet und J. Lefort (3) beschrieben ein *Mineralwasser von Salles-d'Aude*, dessen Analyse Folgendes ergab :

NaCl	6,536 Grm. im Liter	CaO, 2 CO_2	0,298 Grm. im Liter
KCl	0,512 „ „ „	FeO, 2 CO_2	0,268 „ „ „
MgCl	0,877 „ „ „	SiO_2	0,021 „ „ „
NH_4Cl }	Spuren	Unlösl. Fe_2O_3	0,179 „ „ „
NaJ, NaBr }	Spuren	Org. Substanz	Spuren.
CaO, SO_3	2,208 „ „ „		

Englische. Sh. Muspratt (4) theilt folgende Analysen des *Wassers zweier Schwefelquellen* mit. Die erste ist der Schwefelbrunnen in Harrogate, die zweite die Hospital mild sulphur spring ebendaselbst :

(1) Arch. Pharm. CLXXXVI, 16. — (2) Russ. Zeitschr. Pharm. 1868, 77; Arch. Pharm. CLXXXVI, 20; N. Rep. Pharm. XVII, 394. — (3) J. pharm. [4] VIII, 189. — (4) Chem. News XVIII, 155, 195.

Englische.

1.

Kohlens. Kalk	10,545 Grains in der Gallone.
Kohlens. Magnesia	2,864 " " " "
Chlornatrium	862,412 " " " "
Chlorkalium	69,897 " " " "
Chlormagnesium	61,769 " " " "
Chlorcalcium	79,878 " " " "
Chlorbaryum	4,998 " " " "
Chlorstrontium } Chlorlithium }	Spuren
Schwefelnatrium	16,418 " " " "
Jod- und Bromammonium	Spuren
	1108,781.
Kohlensäure	25,55 Cubikzoll in der Gallone.
Schwefelwasserstoff	7,01 " " " "

2.

Kohlens. Kalk	18,476 Grains in der Gallone.
Kohlens. Magnesia	12,799 " " " "
Kohlens. Eisenoxydul	Spuren
Chlornatrium	215,896 " " " "
Chlorkalium	27,913 " " " "
Chlormagnesium	1,792 " " " "
Chlorbaryum	1,222 " " " "
Chlorstrontium	Spuren
Chlorlithium } Jodnatrium } Bromnatrium } Ammoniak }	Geringe Spuren
Schwefelnatrium	0,707 " " " "
Kieselsäure u. s. w.	1,608 " " " "
	280,413.
Kohlensäure	11,50 Cubikzoll in der Gallone.
Sumpfgas	5,47 " " " "
Stickstoff	6,01 " " " "
Sauerstoff	2,02 " " " "
	25,00.

Die Temperatur des letzteren Wassers ist 44°,5 F. und das spec. Gew. = 1,00268. Die Reaction ist alkalisch.

Thos. Ed. Thorpe (1) berichtet über das *Wasser von Holy Well in Humphrey Head.* Dasselbe hat einen

(1) Chem. Soc. J. [2] VI, 19.

Englische. deutlich salzigen Geschmack, schäumt beim Bewegen, vom Entweichen freier Kohlensäure, und zeigt eine schwach alkalische Reaction. Es hat 11°,5 C. und ein spec. Gewicht = 1,00583 bei gewöhnlicher Temperatur und enthält im Liter :

BaO, SO_3	0,00047 Grm.	NH_4Cl	0,00033 Grm.
SrO, SO_3	0,00416 „	MgCl	0,62162 „
CaO, SO_3	1,26414 „	3 CaO, PO_5	0,00038 „
KO, SO_3	0,13107 „	CaFl	Spuren
NaO, SO_3	0,34853 „	CaO, CO_2	0,13147 „
MgBr	0,00042 „	FeO, CO_2	0,00313 „
MgJ	Spuren	MgO, CO_2	0,00024 „
LiCl	0,00202 „	SiO_3	0,01673 „
NaCl	4,73932 „	Org. Stoffe	Spuren.
	Summe	7,26367 Grm.	
		32,64 CC. Gas.	

Italienische. G. Tissandier (1) analysirte das *Mineralwasser von Salice* bei Voghéra in Piemont und fand in 1000 CC. 65,532 Grm. gelöste Stoffe, bei einem spec. Gew. = 1,0397. Der feste Rückstand enthielt in Grammen :

NaCl	CaCl	MgJ	CaO, SO_3	CaO, CO_2	MgO, CO_2	SiO_3	*)
61,544	1,031	1,338	0,144	0,811	0,165	0,019	0,480.

*) Thonerde, Eisenoxyd und organische Stoffe.

Nach Ch. Mène und Rocca-Tagliata (2) enthält das Wasser der warmen *Quellen von Ischia bei Neapel* kein Jod und Brom, überhaupt keinen eigenthümlichen Bestandtheil, welchem etwa die Heilwirkungen dieses Wassers zugeschrieben werden könnten, sondern der feste Rückstand besteht nur aus Chloriden und Carbonaten von Kali und Natron, neben wenig Kieselsäure und Schwefelsäure.

Nach De Luca (3) hat das *Wasser der Solfataren von Puzzuoli* eine Temperatur = 45° C. Es enthält freie Schwefelsäure und schwefelsaure Thonerde, Kali, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia.

(1) Bull. soc. chim. [2] IX, 117. — (2) Compt. rend. LXVI, 370. — (3) Compt. rend. LXVII, 909; Instit. 1868, 354.

Wasser von Jamaica.

J. Attfield (1) analysirte das Wasser eines *Gesundbrunnens auf Jamaica* und fand in 100 Theilen : CaCl 2,101, NaCl 1,365, NH_4Cl 0,00338, Wasser 96,53062, bei einem spec. Gew. = 1,0266. 100 Volumina Wasser enthielten gelöst 1,2 Vol. Stickstoff, 0,56 Vol. Sauerstoff und 0,18 Vol. Kohlensäure.

Meteorite. Allgemeines.

Daubrée (2) hat seine *synthetischen Versuche über die Beziehungen der Meteorite* zu terrestrischen Gesteinen in einer ausführlichen Abhandlung beschrieben. Da das Wichtigste derselben schon im Bericht für 1866, S. 1002 mitgetheilt ist, so verweisen wir nur auf diese neue Publication.

Nach Berthelot (3) ist die *kohlenstoffhaltige Substanz einiger Meteoriten* nach der allgemeinen Formel $C_{2n}H_{2n+2}$ zusammengesetzt.

Deutsche. Meteoriten von Nöbdenitz und Zwickau.

H. B. Geinitz (4) hat ein Meteoreisen untersucht, welches bei Nöbdenitz gefunden wurde; ferner eine bei Weissenborn unweit Zwickau gefundene Eisenmasse. Ersteres enthielt :

Fe	Cu	Ni	Sn	Co, Cr	Summe
88,125	9,013	1,340	1,321	Spuren	99,799.

Letztere (vielleicht ein Hüttenproduct) :

Fe	Cu	Mo	P	As, S, Ni	SiO_2	Summe
68,82	20,78	4,88	3,20	Spuren	1,69	99,27.

Croatische. Meteorit von Slavetić.

W. v. Haidinger (5) hat über den Meteorsteinfall am 22. Mai 1866 bei Slavetić in Croatien berichtet.

(1) Pharm. J. Trans. [2] IX, 458. — (2) Ann. min. [6] XIII, 1; J. pr. Chem. CV, 6. — (3) Compt. rend. LXVII, 849. — (4) Jahrb. Min. 1868, 459. — (5) Wien. Acad. Ber., zweite Abthl., LXVIII, 162; Lond. R. Soc. Proc. XVII, 155.

Polnische Meteorit von Pultusk.

G. Werther (1) hat drei Stücke des Meteorsteinfalles vom 30. Januar bei Pultusk in Polen untersucht, und deren spec. Gew. = 3,719 gefunden. Der Meteorit ist ein Gemenge von Nickeleisen, Schwefeleisen, Chromeisen und Silicaten zweierlei Art. Die Bauschanalyse ergab folgende Zusammensetzung :

SiO_2	Fe	Ni	MgO	CaO	Al_2O_3	NaO	Chromeisen	S
36,25	31,07	1,69	23,47	2,61	1,22	0,60	1,30	1,77,

aufserdem Spuren von Mangan, Kupfer, Kobalt und Kali.

Der Meteorit nähert sich in seiner Zusammensetzung denen von Borkut (2), Klein-Wenden und Blansko, denn er enthält :

Nickeleisen	Schwefeleisen	Chromeisen	Silicate
21,08	4,86	1,30	73,45.

Die procentische Zusammensetzung des Nickeleisens ist :

Fe	Ni	Co, Cu
91,99	8,01	Spuren.

Die in dem Meteorit enthaltenen Silicate sind Olivin, Labrador und Augit. Auch G. v. Rath (3) hat diese Meteoriten untersucht, und theilt Folgendes darüber mit. Die Meteoriten gehören zur Classe der Chondrite, und lassen folgende Bestandtheile erkennen : Nickeleisen in zackigen kleinen Partien oder auch in gröfseren rundlichen Körnern ausgeschieden, Schwefeleisen und zwar wahrscheinlich Magnetkies, Olivin in lichtgelben Krystallkörnern, Chromeisen in sehr kleinen seltenen Körnern von schwarzer Farbe, endlich kleine, bis 1^{mm} grofse Kugeln von lichter oder dunkler Farbe, die einen characteristischen Bestandtheil der Chondrite bilden. Anorthit findet sich nicht. Das spec. Gew. kleiner, ganz umrindeter Steine ist = 3,66

(1) J. pr. Chem. CV, 1. — (2) Jahresber. f. 1855, 1024. — (3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. I, 124.

bis 3,70, das der Grundmasse, von Rinde befreit = 3,72 (in kleinen Stücken gewogen), 3,78 (als feines Pulver gewogen). Die Nickeleisenkörner haben ein spec. Gew. = 7,04; dieselben waren durch wenig Schwefeleisen und Magnesiasilicat verunreinigt. Das von allen magnetischen Theilen befreite Steinpulver hat das spec. Gew. = 3,36. Das Nickeleisen bildet 10,1 pC. des ganzen Meteoriten und enthält 93 pC. Eisen und 7 pC. Nickel. — Haidinger (1) hat ebenfalls diesen Meteorsteinfall beschrieben, und speciell einen Stein, der bei Sielc-Nowy gefunden worden war.

Meteorit von Pultusk.

Nach P. F. Denza (2) enthält der Meteorstein, welcher am 29. Februar 1868 bei *Casale in Piemont* fiel, 60,59 pC. durch Salzsäure lösliche Stoffe und 39,41 pC. unlösliche.

Italienische. Meteorit von Casale.

In HCl lösliche Theile :		In HCl unlösliche Theile :	
Eisen (metallisch)	20,700		
Schwefel	0,503		
Chlor	0,105		
Kieselsäure	12,150	. . . . .	27,511
Phosphorsäure *)	0,597	Chromoxyd	0,036
Eisenoxydul	7,452	. . . .	4,782
Nickeloxydul	3,680	. . . .	1,691
Magnesia	13,230	. . . .	1,546
Kali und Natron	1,600	Kalk	0,878
Cu und Al_2O_3	Spuren	Thonerde	0,415
Verlust	0,537	Kali	0,097
	60,554	Natron	2,454
			39,410.

*) Als Phosphoreisen.

Nach Daubrée (3) hat der Meteorstein, welcher am 7. Sept. 1868 in *Sauguis-Saint-Étienne*, *canton de Tardets*, Arrondissement de Mauléon (Basses-Pyrénées) fiel, folgende Zusammensetzung :

Französische. Meteorit von Sauguis-Saint-Étienne.

(1) Wien. Acad. Ber., zweite Abthl., LVII, 405; siehe aufserdem Jahrb. Min. 1868, 498. — (2) Compt. rend. LXVII, 322. — (3) Compt. rend. LXVII, 873.

Meteorit von Sauguis-Saint-Etienne.

Nickeleisen	Schwefeleisen	Zersetzbare Silicate	Unzersetzbare Silicate
8,050	3,044	65,909	23,571.

Kieselsäure	30,275	. . . .	14,604
Magnesia	33,607	. . . .	5,802
Eisenoxydul	2,021	. . . .	2,001
Kali	0,406	. . . .	0,048
Natron	Spuren	Kalk	0,500
	65,909	Thonerde, Eisenoxyd	0,604
durch Salzsäure zersetzbare Silicate.		Chromoxyd	0,012
			23,571.
			[Unzersetzbare Silicate.]

Das Nickeleisen liefs sich durch den Magneten ausziehen. Schwefel wurde besonders bestimmt.

Meteorit von Juvenas. V. v. Lang (1) hat durch Messungen nachgewiesen, dafs der von G. Rose für *Labrador* gehaltene Bestandtheil des am 15. Juni 1821 zu Juvenas in Frankreich gefallenen Meteorsteins *Anorthit* ist.

Meteorit vom Ornans. F. Pisani (2) theilt die Analyse des Meteorsteins mit, welcher am 11. Juli 1868 in *Ornans* (Doubs) gefallen ist. Sein spec. Gew. ist = 3,599 (in kleinen Stücken).

Kieselsäure	31,23	Nickeloxydul	2,88	
Thonerde	4,32	Nickeleisen	1,85	
Eisenoxydul	24,71	Schwefel	2,69	6,81 Fe_7S_8
Manganoxydul	Spuren	Eisen	4,12	
Magnesia	24,40	Kupfer	Spuren	
Kalk	2,27	Chromeisen	0,40	
Kali und Natron	0,55	Phosphor	Spuren	
	Summe	99,42.		

Der Meteorstein besteht aus 75,10 pC. Peridot, 15,26 unzersetzbarem Silicat, 1,85 Nickeleisen, 6,81 magnetischem Pyrit und 0,40 Chromeisen.

Californische Meteorit von Cleveland. Th. Werner (3) analysirte Fragmente von, in der Nähe *Cleveland's* in Californien gefallenen Meteorsteinen, und einen Meteoreisenstein, der in der Nähe Hamburgs gefunden worden war.

(1) Pogg. Ann. CXXXIII, 188. — (2) Compt. rend. LXVII, 663; Instit. 1868, 330. — (3) Russ. Zeitschr. Pharm. 1868, 94.

Mexicanische.

L. Smith (1) hat ein *Meteoreisen von Mexico* untersucht, dessen Structur höchst krystallinisch war. Mit Säuren entwickelten sich ausgezeichnete Widmannstätten'sche Figuren. Das ganze Stück wog 3600 Grains, war 2" lang, 1½" breit und 1½" hoch. Das spec. Gew. war = 7,72 und die Zusammensetzung :

Fe	Ni	Co	P	S, Cu
91,103	7,557	0,763	0,020	Spuren.

Meteorite von den Philippinen und von Murcia in Spanien.

Daubrée hat folgende *Meteoriten* beschrieben.

1. Von den *Philippinen* (2), gefallen im Jahr 1859. Derselbe hat das spec. Gew. = 3,61. Salzsäure läſst 28,5 pC. Rückstand. Die Lösung enthält Magnesia, Eisenoxydul, wenig Nickel und sehr wenig Aluminium.

2. Von *Murcia in Spanien* (3), gefallen am 24. Dec. 1858, dessen spec. Gew. = 3,546. Die Analyse desselben ergab :

Durch Salzsäure zersetzbarer Theil :			Unzersetzbarer Theil :	
Kieselsäure	14,982		. . . . .	14,242
Magnesia	18,263		. . . . .	9,663
Eisenoxydul	5,003		. . . . .	0,225
Natron	0,350		Kali	Spur
Kalk	0,090		Thonerde	0,510
Eisen	13,639	14,990	Chromeisen	0,920
Nickel	1,360		Phosphor	Spur
Schwefeleisen	20,520			25,560.
	74,298.			

Danach ergiebt sich als unmittelbare Zusammensetzung :

Lösliches Silicat dem Peridot verwandt	38,688
Unlösliches Silicat dem Augit verwandt	24,640
Nickeleisen	14,990
Chromeisen	0,920
Schwefeleisen	20,520
Phosphormetalle	Spuren
	99,758.

Meteorit von Rio Juncal und Pedernal.

3. Ein Meteoreisen, gefunden zwischen *Rio Juncal* und *Pedernal* (4) in den Cordilleren von Atacama, dessen spec. Gew. = 7,697 gefunden wurde. Die Analyse durch Damour ergab :

(1) Sill. Am. J. [2] XLV, 77; J. pr. Chem. CV, 8; Bull. soc. chim. [2] X, 393. — (2) Compt. rend. LXVI, 637. — (3) Compt. rend. LXVI, 639; Pogg. Ann. CXXXIII, 683. — (4) Compt. rend. LXVI, 569.

Eisen	Nickel	Kobalt	Phosphor	Summe
92,03	7,00	0,62	0,21	99,86.

Meteorit von Deesa.

4. Ein Meteoreisen von den *Cordilleren von Deesa* bei Santiago (1), dessen spec. Gew. = 6,10 bis 6,24 gefunden wurde. Dieser Meteorit enthält neben metallischen Bestandtheilen noch eine kleine Menge eines Silicates. Seine Analyse ergab (durch Domeyko) :

Eisen	Nickel	Unlösliche Kieselsäure	Phosphoreisen und Nickel	Summe
87,17	8,75	2,40	1,42	99,74.

5. Ein Meteoreisen von nicht bezeichnetem Fundort aus Chile (2), dessen spec. Gew. = 7,66 bei 14,1 pC. Nickel gefunden wurde.

Meteorit von San Francisco in Mexico.

6. Ein Meteoreisen von *San Francisco del Mezquital, Durango in Mexico* (3). Sein spec. Gew. ist = 7,835 und die Zusammensetzung nach Damour :

Eisen	Nickel	Kobalt	Phosphor	Summe
93,38	5,89	0,39	0,23	99,89.

Meteorit von Tadjera.

7. Ein Meteorstein, gefallen am 9. Juni 1867 bei *Tadjera* (4), in der Nähe von Sétif. Das spec. Gew. desselben ist = 3,54. Die Analyse durch St. Meunier ergab :

	Durch Salzsäure zersetzbarer Theil :		Durch Salzsäure unzersetzbarer Theil :
Kieselsäure	24,70	. . . . . .	14,50
Magnesia	23,36	. . . . . .	2,32
Eisenoxydul	6,10	. . . . . .	8,08
Natron	Spur	Kalk	2,66
Thonerde	0,44	Natron, Kali	Spuren
Schwefeleisen	8,04	Thonerde	1,20
Nickeleisen	8,32	Chromoxyd	0,12
	70,96		28,88.

Daraus soll sich als unmittelbare Zusammensetzung ergeben (womit jedoch obige Angaben nicht übereinstimmen) :

Zersetzbares Silicat	50,46
Unzersetzbares Silicat	33,08
Chromeisen	0,20
Schwefeleisen (Troïlit)	8,04
Nickeleisen	8,32
	100,00.

(1) Compt. rend. LXVI, 571. — (2) Compt. rend. LXVI, 572. — (3) Compt. rend. LXVI, 573. — (4) Compt. rend. LXVI, 513; Instit. 1868, 99.

Autorenregister.

Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Pseudom.	bedeutet	Pseudomorphose.
Anw.	"	Anwendung.	Schmelzp.	"	Schmelzpunkt.
Atomw.	"	Atomwärme.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Best.	"	Bestimmung.	Spannkr.	"	Spannkraft.
Bild.	"	Bildung.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Const.	"	Constitution.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Dampfd.	"	Dampfdichte.	Umwandl.	"	Umwandlung.
Darst.	"	Darstellung.	Untersch.	"	Unterscheidung.
Eig.	"	Eigenschaften.	Unters.	"	Untersuchung.
Einw.	"	Einwirkung.	Verb.	"	Verbindung.
Erk.	"	Erkennung.	Verh.	"	Verhalten.
Krystallf.	"	Krystallform.	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zus.	"	Zusammensetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.			

Die einzeln aufgezählten Salze und zusammengesetzten Aether stehen im Allgemeinen unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.
